



# BREVET D'INVENTION

CERTIFICAT D'UTILITÉ - CERTIFICAT D'ADDITION

## COPIE OFFICIELLE

Le Directeur général de l'Institut national de la propriété industrielle certifie que le document ci-annexé est la copie certifiée conforme d'une demande de titre de propriété industrielle déposée à l'Institut.

Fait à Paris, le **25 JUL. 2006**

Pour le Directeur général de l'Institut  
national de la propriété industrielle  
Le Chef du Département des brevets

Martine PLANCHE

INSTITUT  
NATIONAL DE  
LA PROPRIÉTÉ  
INDUSTRIELLE

SIEGE  
26 bis, rue de Saint-Petersbourg  
75800 PARIS cedex 08  
Téléphone : 33 (0)1 53 04 53 04  
Télécopie : 33 (0)1 53 04 45 23  
www.inpi.fr

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**



26 bis, rue de Saint Pétersbourg - 75800 Paris Cedex 08

Pour vous informer : INPI DIRECT

N° Indigo 0 825 83 85 87

0,15 € TTC/mn

Télécopie : 33 (0)1 53 04 52 65

Réservé à l'INPI

1er dépôt

# BREVET D'INVENTION CERTIFICAT D'UTILITÉ

Code de la propriété intellectuelle - Livre VI



N° 11354\*03

## REQUÊTE EN DÉLIVRANCE

page 1/2

BR1

Cet imprimé est à remplir lisiblement à l'encre noire

DB 540 @ W / 030103

REMISE DES PIÈCES

DATE

21 JAN 2004

LIEU

69 INPI LYON

N° D'ENREGISTREMENT

0400548

NATIONAL ATTRIBUÉ PAR L'INPI

DATE DE DÉPÔT ATTRIBUÉE

21 JAN 2004

PAR L'INPI

Vos références pour ce dossier

(facultatif) AC/DL BFF 03P0466 (R 04007)

1 NOM ET ADRESSE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE  
À QUI LA CORRESPONDANCE DOIT ÊTRE ADRESSÉE

CABINET LAVOIX  
2 Place d'Estienne d'Orves  
75441 PARIS CEDEX 09

Confirmation d'un dépôt par télécopie

☐ N° attribué par l'INPI à la télécopie

2 NATURE DE LA DEMANDE

Cochez l'une des 4 cases suivantes

Demande de brevet

☒

Demande de certificat d'utilité

☐

Demande divisionnaire

☐

*Demande de brevet initiale*

N°

Date

*ou demande de certificat d'utilité initiale*

N°

Date

Transformation d'une demande de

brevet européen *Demande de brevet initiale*

☐

N°

Date

3 TITRE DE L'INVENTION (200 caractères ou espaces maximum)

Utilisation d'une formulation silicone pour la fonctionnalisation durable des textiles pour les vêtements de sport

4 DÉCLARATION DE PRIORITÉ

OU REQUÊTE DU BÉNÉFICE DE

LA DATE DE DÉPÔT D'UNE

DEMANDE ANTÉRIEURE FRANÇAISE

Pays ou organisation

Date

N°

Pays ou organisation

Date

N°

Pays ou organisation

Date

N°

☐ S'il y a d'autres priorités, cochez la case et utilisez l'imprimé «Suite»

5 DEMANDEUR (Cochez l'une des 2 cases)

☒ Personne morale

☐ Personne physique

Nom

ou dénomination sociale

RHODIA CHIMIE

Prénoms

Forme juridique

N° SIREN

Code APE-NAF

Domicile

ou

siège

Rue

Code postal et ville

Pays

26 Quai Alphonse Le Gallo

9 2 5 1 2 BOULOGNE-BILLANCOURT

FRANCE

Nationalité

Française

N° de téléphone (facultatif)

N° de télécopie (facultatif)

Adresse électronique (facultatif)

☐ S'il y a plus d'un demandeur, cochez la case et utilisez l'imprimé «Suite»

Remplir impérativement la 2<sup>ème</sup> page

BREVET D'INVENTION  
CERTIFICAT D'UTILITÉREQUÊTE EN DÉLIVRANCE  
page 2/2

BR2

Réservé à l'INPI

REMISE DES PIÈCES

DATE

21 JAN 2004

LIEU

69 INPI LYON

N° D'ENREGISTREMENT

0400548

NATIONAL ATTRIBUÉ PAR L'INPI

DB 540 W / 210502

**6 MANDATAIRE** (s'il y a lieu)

Nom

Prénom

Cabinet ou Société

CABINET LAVOIX

N° de pouvoir permanent et/ou  
de lien contractuel

Adresse

Rue

2 Place d'Estienne d'Orves

Code postal et ville

75441 PARIS CEDEX 09

Pays

FRANCE

N° de téléphone (facultatif)

01 53 20 14 20

N° de télécopie (facultatif)

Adresse électronique (facultatif)

**7 INVENTEUR (S)**

Les inventeurs sont nécessairement des personnes physiques

Les demandeurs et les inventeurs  
sont les mêmes personnes☐ Oui☒ Non : Dans ce cas remplir le formulaire de Désignation d'inventeur(s)**8 RAPPORT DE RECHERCHE**

Uniquement pour une demande de brevet (y compris division et transformation)

Établissement immédiat  
ou établissement différé☒☐Paiement échelonné de la redevance  
(en deux versements)

Uniquement pour les personnes physiques effectuant elles-mêmes leur propre dépôt

☐ Oui☐ Non**9 RÉDUCTION DU TAUX  
DES REDEVANCES**

Uniquement pour les personnes physiques

☐ Requête pour la première fois pour cette invention (joindre un avis de non-imposition)☐ Obtenue antérieurement à ce dépôt pour cette invention (joindre une copie de la  
décision d'admission à l'assistance gratuite ou indiquer sa référence): AG**10 SÉQUENCES DE NUCLEOTIDES  
ET/OU D'ACIDES AMINÉS**☐ Cochez la case si la description contient une liste de séquences

Le support électronique de données est joint

☐La déclaration de conformité de la liste de  
séquences sur support papier avec le  
support électronique de données est jointe☐Si vous avez utilisé l'imprimé «Suite»,  
indiquez le nombre de pages jointes**11 SIGNATURE DU DEMANDEUR  
OU DU MANDATAIRE**

(Nom et qualité du signataire)

CABINET LAVOIX

Mandataire : Alain COLOMBET

CPI N° 95\_0306

VISA DE LA PRÉFECTURE  
OU DE L'INPI

F. FAVRE



## UTILISATION D'UNE FORMULATION SILICONE POUR LA FONCTIONNALISATION DURABLE DES TEXTILES POUR LES VETEMENTS DE SPORT

5 Le domaine de la présente invention est celui des formulations silicones liquides réticulables susceptibles d'être utilisées pour former un revêtement qui permette d'apporter des fonctionnalités durables à un grand nombre de matériaux textiles, notamment ceux utilisés dans le domaine des vêtements de sport (en anglais « sportwear »).

10 De nombreux traitements sont appliqués aux matériaux textiles, ils leur apportent des fonctionnalités supplémentaires telles que notamment douceur, hydrophilie, hydrophobie, oléophobie. Ces traitements consistent souvent à déposer sur la surface textile des polymères principalement de type silicone. Pour la douceur, ce sont des huiles polydiméthylsiloxanes longues (voire des gommes polyorganosiloxanes). Pour  
15 l'hydrophilie, ce sont des huiles silicones aminées ou à groupes polyéthers. Des composés organosiliciques ou purement organiques fluorés sont incorporés lorsque l'on cherche à apporter de l'oléophobie.

Pour certaines applications, comme par exemple l'hydrofugation des vêtements, une des caractéristiques recherchées est la permanence du traitement. On observe dans  
20 la pratique que les nombreuses formulations actuelles ne permettent pas d'atteindre des durabilités satisfaisantes.

Pour les textiles utilisés pour les vêtements de sport, les principales caractéristiques requises sont les suivantes : confort, respirabilité, déperlance et un certain niveau d'imperméabilité :

- 25 • Le confort est apporté principalement par la nature et le type de textile utilisé. De plus, ces textiles peuvent être dotés de propriétés d'élasticité.
- La respirabilité est essentiellement assurée par la structure du textile, notamment sa porosité ouverte. Il est à noter que l'utilisation de membrane imper-respirante diminue de manière importante la respirabilité intrinsèque du textile et ne permet plus  
30 l'évacuation de la chaleur et de l'eau en cas d'activité modérée, forte à très forte (ce qui est le cas lors d'une pratique sportive).
- La déperlance est une caractéristique de la surface du textile. Elle correspond au fait que sous aspersion modérée (représentative d'une légère pluie) l'eau ne s'accroche pas sur le textile qui ressort de ce fait plus ou moins sec.
- 35 • L'imperméabilité à l'eau liquide est une caractéristique plutôt massique du textile en ce sens que l'eau doit envahir et traverser la porosité de la surface textile. Le nombre

et la taille des pores sont à prendre en considération mais aussi le traitement de la surface de ces pores (surface des fibres tissées ou tricotées). L'imperméabilité se mesure par la pression qu'il est nécessaire d'appliquer pour forcer l'eau à traverser le textile. Il est de coutume de parler d'imperméable dès que la pression d'eau critique est équivalente à celle d'un mètre d'eau. Dans la pratique, une telle protection n'est utile que dans 10% des situations (très forte pluie, contact soutenu avec des surfaces mouillées, etc.). Il est instructif de garder à l'esprit qu'une pression de l'ordre de 10 cm d'eau est équivalente à celle exercée par un vent de 140 km/h.

Apporter l'ensemble de ces fonctions à un matériau textile est déjà en soi une prouesse technique. En particulier combiner déperlance et imperméabilité à respirabilité est notoirement difficile.

Apporter des fonctions durables au matériau textile est une difficulté technique supplémentaire. Il est connu (cf. brevet DE-A- 2 822 393) que, pour améliorer l'ancrage, il est souhaitable de réaliser des liaisons chimiques covalentes entre le support et le composé que l'on cherche à déposer sur la surface textile. Néanmoins, étant donné la nature et la diversité des polymères utilisés pour fabriquer les matériaux textiles, cette option n'est pas toujours possible et, lorsqu'elle l'est, elle reste spécifique à un certain type de matériau textile support.

L'obtention de textiles présentant de manière durable les propriétés mentionnées *supra* pour les vêtements de sport, notamment une très bonne respirabilité associée à une forte déperlance et une imperméabilité correspondant à plusieurs dizaines de centimètres d'eau, peut s'avérer très intéressante pour le marché du « sportwear ». L'obtention de tels vêtements capables de sécher rapidement serait encore un plus. On insistera en outre sur le fait que pour ce type d'application, la persistance des propriétés dans des conditions d'abrasion humide et tout particulièrement au lavage est primordiale.

La présente invention a donc pour objectif de fournir un traitement qui permette d'apporter des fonctionnalités durables aux matériaux textiles et en particulier des fonctionnalités adaptées au domaine des vêtements de sport.

Elle a notamment pour objectif de fournir un traitement permettant de conférer de manière durable au matériau textile une très bonne respirabilité et/ou une forte déperlance et/ou une forte imperméabilité, de préférence une imperméabilité correspondant à au moins 10 cm d'eau, mieux encore à plusieurs dizaines de centimètres d'eau.

Elle a plus particulièrement pour objectif de fournir un traitement permettant de conférer de manière durable au matériau textile une forte déperlance et une forte imperméabilité (de préférence une imperméabilité correspondant à au moins 10 cm

d'eau, mieux encore à plusieurs dizaines de centimètres d'eau), sans remettre en cause de manière substantielle les propriétés de respirabilité intrinsèques du matériau textile.

Un autre objectif de l'invention est de fournir un traitement conférant en plus au textile, de manière durable, des capacités de séchage rapide et/ou une reprise d'eau  
5 réduite.

Un autre objectif encore de l'invention est de fournir un traitement conférant au textile de telles propriétés qui persistent dans des conditions d'abrasion humide et tout particulièrement au lavage.

Un objectif de l'invention est donc de fournir un procédé permettant de réaliser des  
10 matériaux textiles et des articles les incluant, e.g. vêtements, ayant des propriétés imper-  
respirantes durables et notamment présentant une résistance certaine au lavage et plus  
généralement aux contraintes d'usage.

Ces objectifs, parmi d'autres, sont atteints par la présente invention qui concerne  
15 l'utilisation d'au moins une formulation silicone liquide réticulable comme base  
d'enduction d'un matériau textile destiné de préférence à la réalisation d'un vêtement de  
sport:

- pour permettre, en réticulant autour des fils, fibres et/ou filaments constitutifs du  
matériau textile, d'assurer une large couverture de protection du matériau textile,  
20 protection peu dépendante de la nature dudit matériau du fait qu'elle ne nécessite  
peu ou pas de points d'ancrage ;
- pour permettre, en faisant une gaine silicone réticulant chimiquement, d'assurer  
une protection durable du matériau textile en lui conférant une excellente résistance  
vis-à-vis des agressions rencontrées lors de l'usage ; par l'expression "protection  
25 durable", on entend définir une protection d'une part vis-à-vis des contraintes  
imposées par les procédés textiles tels que notamment les traitements thermiques  
de thermofixation, les traitements de teinture, et d'autre part vis-à-vis des  
agressions subies au cours de la vie du matériau textile (par exemple un vêtement)  
telles que notamment l'abrasion au porter, les lavages en milieu aqueux détergent,  
30 le nettoyage à sec en milieu solvant ;
- pour permettre, en apportant une ou des fonctionnalités d'hydrophobie, de conférer  
au matériau textile respirabilité, déperlance, imperméabilité (de préférence  
imperméabilité correspondant à au moins 10 cm d'eau, mieux encore à plusieurs  
dizaines de centimètres d'eau), avec en plus éventuellement une avantageuse  
35 capacité de séchage rapide; et
- pour permettre, en raison de la nature spéciale des constituants de la formulation,  
de réaliser les opérations de dépôt de la formulation liquide ou des ses

constituants, et de sa réticulation, à n'importe quel moment des processus d'élaboration et/ou de rénovation et/ou d'entretien du matériau textile.

La présente invention a aussi pour objet l'utilisation d'une formulation silicone  
5 liquide réticulable comportant une ou des fonctionnalités d'hydrophobie, pour (i) enduire un matériau textile susceptible d'être employé à la réalisation d'un vêtement de sport et/ou des fils, fibres et/ou filaments constitutifs du matériau textile, la formulation silicone réticulant autour des fils, fibres et/ou filaments constitutifs du matériau textile et formant  
10 autour d'eux une gaine silicone réticulée, et (ii) conférer de manière durable à ce matériau textile déperlance et imperméabilité, de préférence sans affecter substantiellement la respirabilité intrinsèque du matériau textile.

La durabilité du traitement et des propriétés susmentionnées est primordiale. La durabilité peut être appréciée dans un contexte incluant le lavage du matériau textile. Des  
15 essais conduits par le demandeur dans des conditions de lavage drastiques ont permis de montrer la tenue remarquable du traitement silicone, corrélée à une persistance des propriétés. Cette durabilité peut être mesurée en comparant les performances du matériau textile traité, avant et après avoir fait subir à ce matériau un protocole de lavage intensif, par exemple celui décrit à l'exemple 4 (lavage continu à l'eau à 50 °C, pendant 8  
20 heures), le matériau étant essoré et séché avant de subir le ou les protocoles de test des propriétés.

L'effet perlant (propriété de déperlance) peut être mesuré par la méthode « Spray-Test » AATC Test Method 22-1996 ; cette méthode est décrite dans les exemples et peut  
consister en une évaluation visuelle de l'aspect mouillé de l'échantillon : le test consiste à  
25 asperger l'échantillon de l'article textile avec un volume d'eau donné ; l'aspect de l'échantillon est ensuite évalué visuellement et éventuellement comparé à un standard ; une note de 0 à 100% est attribuée en fonction de la quantité d'eau retenue ; pour 0%, l'échantillon est totalement mouillé, pour 100%, l'échantillon est complètement sec. On peut également procéder à une pesée de l'échantillon pour mesurer le poids d'eau absorbé. Suivant l'invention, l'effet perlant correspond de préférence à une note d'au  
30 moins 80%, de manière plus préférée d'au moins 90, mieux de 100% (intervalle 80-100%). Par durabilité de l'effet perlant, on entend que, de préférence, après le traitement de lavage, la note reste comprise entre 70 et 100%, de préférence entre 80 et 100%.

L'imperméabilité à l'eau liquide peut être mesurée par le test de Schmerber (ISO  
Test Method 811-1981), qui consiste à appliquer une pression d'eau sur le textile par le  
35 biais d'une colonne d'eau et à mesurer la hauteur limite qu'il est nécessaire d'atteindre pour que l'eau traverse le textile. Suivant l'invention, l'imperméabilité visée est de préférence supérieure ou égale à 10 cm de colonne d'eau selon ce test, et de manière



plus préférée supérieure ou égale à 15 cm, mieux encore à 20 cm. Par durabilité de cette propriété d'imperméabilité, on entend que, après le traitement de lavage décrit, l'imperméabilité n'est pas affectée sensiblement et reste supérieure ou égale à 10, 15 ou 20 cm de colonne d'eau.

5 La mesure de la durabilité des propriétés de déperlance et d'imperméabilité permet d'apprécier la durabilité du traitement silicone selon l'invention. Les autres propriétés apportées par la combinaison entre le textile, ces fils, fibres ou filaments constitutifs, et le traitement silicone profitent aussi de cette durabilité.

Par respirabilité « intrinsèque », on entend la respirabilité du matériau textile en l'absence de traitement. La présente invention permet de produire un matériau textile  
10 ayant les propriétés de déperlance et d'imperméabilité susvisées, sans remise en cause substantielle de la respirabilité intrinsèque. Par « substantiel » on entend que la respirabilité du matériau traité représente au moins 90% de la respirabilité intrinsèque. (Norme ASTM E 96 B – Diffusion de la vapeur d'eau)

15 Avantageusement aussi, le traitement permet de limiter la reprise d'eau (poids d'eau absorbée) du textile traité et/ou de lui procurer une capacité de séchage rapide, et ce de manière durable. La reprise d'eau d'un matériau textile et sa vitesse de séchage peuvent être mesurées par pesée d'un coupon de ce matériau textile avant et après humidification dynamique, et les valeurs obtenues exprimées en pourcentage en poids par rapport au  
20 poids du coupon sec. Le faible niveau de reprise d'eau observé permet de limiter le « freezing effect », à savoir la sensation de froid résultant des échanges thermiques au contact d'un vêtement mouillé. Ces propriétés peuvent être évaluées de la manière suivante : des coupons de tissu à tester, pesés au préalable à l'état sec, sont soumis à une phase d'humidification dynamique (disposés dans un flacon rempli d'eau et soumis à  
25 une agitation forte pendant une durée d'une heure ; des conditions plus précises sont indiquées à l'exemple 5), puis les coupons sont pesés (la comparaison des poids avant et après humidification renseigne sur la reprise d'eau), mis à sécher sur la balance, dans une salle conditionnée sous température de 23°C et humidité relative de 50%, et l'évolution de leur poids permet d'évaluer leur capacité de séchage. Les valeurs  
30 observées vont dépendre de la nature du matériau textile. On peut cependant préciser que le traitement vise à limiter la reprise d'eau de sorte que le poids du coupon de matériau textile traité reste au moins 50%, de préférence au moins 60 ou 70% inférieur au poids du coupon témoin non traité.

Les utilisations selon l'invention visent de préférence à pourvoir de manière durable  
35 le matériau textile des trois propriétés que sont la respirabilité, la déperlance et l'imperméabilité, de préférence associées en plus à une capacité de reprise d'eau faible

(conférant ainsi un confort de porter en limitant les pertes thermiques dues à l'évaporation de l'eau) et un séchage rapide durables.

Dans le présent mémoire, l'expression « matériau textile » désigne : d'une part les fils, fibres et/ou filaments en matières synthétiques et/ou naturelles qui sont mis en œuvre pour la fabrication d'articles textiles ; et d'autre part les articles textiles confectionnés à partir desdits fils, fibres et/ou filaments, comprenant au moins une surface textile et consistant par exemple dans des articles tissés, non tissés et/ou tricotés, lesdits "articles textiles confectionnés" englobant aussi bien des étoffes que des vêtements, comme par exemple des vestes et des pantalons.

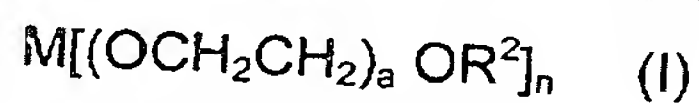
Ainsi, grâce à l'utilisation de cette formulation on procède à la fixation durable d'un réseau siloxanique fonctionnel sur la surface textile et le traitement ainsi réalisé permet d'obtenir avec succès les diverses propriétés avantageuses mentionnées ci-avant. Il a été observé encore que dans certains cas le traitement ainsi réalisé non seulement n'empêche absolument pas la mise en teinture ultérieure du matériau textile, mais encore peut créer un effet d'amélioration de la tenue des couleurs aux lavages.

Suivant une caractéristique préférée de l'invention, la formulation silicone liquide réticulable utilisée comme base d'enduction de matériau textile comprend :

A – un système générateur de réseau silicone filmogène comprenant au moins une résine polyorganosiloxane (POS) présentant, par molécule, d'une part au moins deux motifs siloxyles différents choisis parmi ceux de types M, D, T, Q, l'un des motifs étant un motif T ou un motif Q et d'autre part au moins trois groupements hydrolysables/condensables de types OH et/ou OR<sup>1</sup> où R<sup>1</sup> est un radical alkyle linéaire ou ramifié en C<sub>1</sub> à C<sub>6</sub>, de préférence en C<sub>1</sub> à C<sub>3</sub> ;

B – un système promoteur d'accrochage dudit réseau sur la surface du matériau textile consistant dans :

• soit B-1 au moins un alkoxyde métallique de formule générale :



dans laquelle :

- M est un métal choisi dans le groupe formé par : Ti, Zr, Ge, Si, Mn et Al ;
- n = valence de M ;
- les substituants R<sup>2</sup>, identiques ou différents, représentent chacun un radical alkyle, linéaire ou ramifié, en C<sub>1</sub> à C<sub>12</sub> ;
- a représente 0, 1 ou 2 ;
- avec les conditions selon lesquelles, quand le symbole a = 0, le radical alkyle R<sup>2</sup> possède de 2 à 12 atomes de carbone, et quand le symbole a est 1 ou 2, le radical alkyle R<sup>2</sup> possède de 1 à 4 atomes de carbone ;



- éventuellement, le métal M est relié à un ou plusieurs ligands, par exemple ceux obtenus à l'aide notamment de  $\beta$ -dicétones,  $\beta$ -cétoesters et esters maloniques (par exemple l'acétylacétone) ou de la triéthanolamine.

• soit B-2 au moins un polyalkoxyde métallique découlant de l'hydrolyse partielle des alkoxydes monomères de formule (I) mentionnée *supra* dans laquelle le symbole  $R^2$  a la signification précitée avec  $a = 0$  ;

• soit une association de B-1 et B-2 ;

• soit B-3 une association de B-1 et/ou B-2 avec :

- B-3/1 au moins un organosilane éventuellement alcoxylé contenant, par molécule, au moins un groupe alcényle en  $C_2-C_6$ ,
- et/ou B-3/2 au moins un composé organosilicié comprenant au moins un radical époxy, amino, uréido, isocyanato et/ou isocyanurate ;

C – un additif fonctionnel consistant dans :

• soit C-1 au moins un silane et/ou au moins un POS essentiellement linéaire et/ou au moins une résine POS, chacun de ces composés organosiliciques étant équipé, par molécule, d'une part de fonction(s) d'accrochage (FA) capables de réagir avec A et/ou B ou capable de générer in situ des fonctions aptes à réagir avec A et/ou B et d'autre part de fonction(s) d'hydrophobie (FH), qui peuvent être identiques ou différentes des FA ;

• soit C-2 au moins un composé hydrocarboné comprenant au moins un groupe hydrocarboné linéaire ou ramifié, saturé ou insaturé, et éventuellement un ou plusieurs hétéroatome(s) autre que le Si (comme par exemple un atome d'oxygène, de fluor ou d'azote) et se présentant sous forme d'une structure monomère, oligomère (linéaire, cyclique ou ramifiée) ou polymère (linéaire, cyclique ou ramifiée), le dit composé hydrocarboné étant équipé, par molécule, d'une part de fonction(s) d'accrochage (FA) capables de réagir avec A et/ou B ou capable de générer in situ des fonctions aptes à réagir avec A et/ou B et d'autre part de fonction(s) d'hydrophobie (FH) qui peuvent être identiques ou différentes des FA ;

• soit un mélange de C-1 et C-2 ;

D – éventuellement un système additif non réactif consistant dans : (i) au moins un solvant/diluant organique et/ou un composé organosilicié non réactif ; (2i) et/ou dans de l'eau dans le cas de la mise en œuvre d'une formulation silicone liquide en émulsion ou en dispersion aqueuse ; et

E - éventuellement au moins un agent auxiliaire autre que D connu de l'homme de métier, qui est choisi, quand on en a besoin, en fonction notamment des applications dans lesquelles les matériaux textiles traités conformément à l'invention sont employés ; avec la condition selon laquelle on engage (les parties sont données en poids) :

- pour 100 parties de constituant A,
- de 0,5 à 200, de préférence de 0,5 à 100 et de manière plus préférée de 1 à 70 parties de constituant B,
- 1 à 1 000, de préférence de 1 à 300 parties de constituant C,
- de 0 à 10 000, de préférence de 0 à 5 000 parties de constituant D et
- de 0 à 100 parties de constituant E.

Les constituants A utilisables, séparément ou en mélange, sont des résines filmogènes classique parmi lesquelles on peut citer :

A-1 : au moins une résine organosilicique préparée par co-hydrolyse et co-condensation de chlorosilanes choisis dans le groupe constitué de ceux de formules  $(R^3)_3SiCl$ ,  $(R^3)_2Si(Cl)_2$ ,  $R^3Si(Cl)_3$ ,  $Si(Cl)_4$ . Ces résines sont des oligomères ou polymères organopolysiloxanes ramifiés bien connus et disponibles dans le commerce. Elles présentent, dans leur structure, au moins deux motifs siloxyles différents choisis parmi ceux de formule  $(R^3)_3SiO_{0,5}$  (motif M),  $(R^3)_2SiO$  (motif D),  $R^3SiO_{1,5}$  (motif T) et  $SiO_2$  (motif Q), l'un au moins de ces motifs étant un motif T ou Q. Les radicaux  $R^3$  sont répartis de telle sorte que les résines comportent environ de 0,8 à 1,8 radicaux  $R^3$  par atome de silicium. De plus ces résines ne sont pas complètement condensées et elles possèdent encore environ de 0,001 à 1,5 groupe OH et/ou alkoxyle  $OR^1$  par atome de silicium ;

les radicaux  $R^3$  sont identiques ou différents et sont choisis parmi les radicaux alkyles linéaires ou ramifiés en  $C_1 - C_6$ , les radicaux alcényles en  $C_2 - C_4$ , phényle, trifluoro-3,3,3 propyle. On peut citer par exemple comme radicaux  $R^3$  alkyles, les radicaux méthyle, éthyle, isopropyle, tertibutyle et n-hexyle ;

comme exemples d'oligomères ou de polymères organopolysiloxanes ramifiés on peut citer les résines MQ, les résines MDQ, les résines TD et les résines MDT, les groupes OH et/ou  $OR^1$  pouvant être portés par les motifs M, D et/ou T, la teneur pondérale en groupes OH et/ou  $OR^1$  étant comprise entre 0,2 et 10 % en poids ;

A-2 : au moins une résine mixte préparée par co-condensation des résines organosilicique A-1 mentionnées supra avec des polymères organiques usuels tels que : des résines polyesters et alkydes modifiées ou non par des acides gras comme l'acide oléique, linoléique, ricinoléique ou des esters d'acides gras et de polyols aliphatiques comme l'huile de ricin, le suif ; des résines époxydes modifiées ou non par des acides gras ; des résines phénoliques, acryliques, mélamine-formaldéhydes ; des polyamides ; des polyimides ; des polyamides-imides ; des polyurées ; des polyuréthannes ; des polyéthers ; des polycarbonates ; des polyphénols.

Comme exemples concrets de constituants A qui sont préférés, peuvent être cités les mélanges A-3 :

- d'au moins une résine de type A-1 (résine A-1/1) présentant, dans sa structure, au moins deux motifs siloxyles différents choisis parmi ceux de formule  $(R^3)_3SiO_{0,5}$  (motif M),  $(R^3)_2SiO$  (motif D) et  $R^3SiO_{1,5}$  (motif T), l'un au moins de ces motifs étant un motif T, les groupes OH et/ou  $OR^1$  pouvant être portés par les motifs M, D et/ou T et la teneur pondérale en groupes OH et/ou  $OR^1$  étant comprise entre 0,2 et 10 % en poids, et
- 5 - d'au moins une autre résine de type A-1 (résine A-1/2) présentant, dans sa structure, au moins deux motifs siloxyles différents choisis parmi ceux de formule  $(R^3)_3SiO_{0,5}$  (motif M),  $(R^3)_2SiO$  (motif D) et  $R^3SiO_{1,5}$  (motif T) et  $SiO_2$  (motif Q), l'un au moins de ces motifs étant un motif Q, les groupes OH et/ou  $OR^1$  pouvant être portés par les motifs M, D et/ou T et
- 10 la teneur pondérale en groupes OH et/ou  $OR^1$  étant comprise entre 0,2 et 10 % en poids.

Comme exemples concrets de constituants A qui conviennent bien, peuvent être cités les mélanges A-3 :

- d'au moins une résine MDT hydroxylée ayant une teneur pondérale en groupe OH comprise entre 0,2 et 10 % en poids, et
- 15 - au moins une résine MQ hydroxylée ayant une teneur pondérale en groupe OH comprise entre 0,2 et 10 % en poids.

Dans les mélanges A-3, les proportions respectives des constituants ne sont pas critiques et peuvent varier dans de larges proportions. Ces mélanges contiennent par exemple de 60 à 90 % en poids de résine(s) A-1/1 et de 40 à 10 % en poids de résine(s)

20 A-1/2.

En ce qui concerne les constituants B-1, on peut mentionner, à titre d'exemples de symboles  $R^2$  dans les dérivés organiques du métal M de formule (I), les radicalux : méthyle, éthyle, propyle, isopropyle, butyle, isobutyle, hexyle, éthyl-2 hexyle, octyle, décyle et dodécyle.

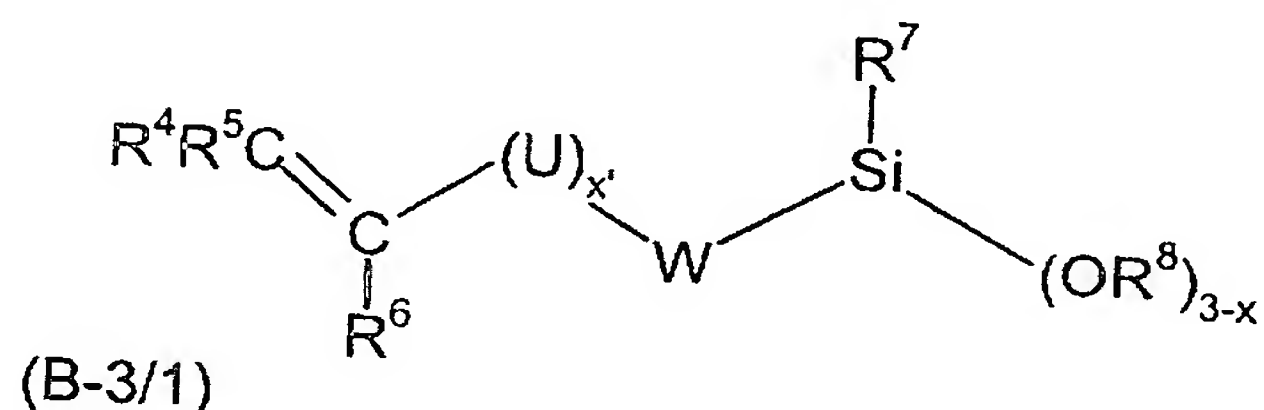
25 Comme exemples concrets de constituants B-1 qui sont préférés, peuvent être cités : les titanates d'alkyles comme le titanate d'éthyle, le titanate de propyle, le titanate d'isopropyle, le titanate de butyle, le titanate d'éthyl-2 hexyle, le titanate d'octyle, le titanate de décyle, le titanate de dodécyle, le titanate de  $\beta$ -méthoxyéthyle, le titanate de  $\beta$ -éthoxyéthyle, le titanate de  $\beta$ -propoxyéthyle, le titanate de formule  $Ti[(OCH_2CH_2)_2$

30  $OCH_3]_4$  ou mélange d'au moins deux d'entre eux; les zirconates d'alkyles comme le zirconate de propyle, le zirconate de butyle ou mélange d'au moins deux d'entre eux; les silicates d'alkyles comme le silicate de méthyle, le silicate d'éthyle, le silicate d'isopropyle, le silicate de n-propyle ou mélange d'au moins deux d'entre eux; et mélanges d'au moins deux de ces produits.

35 Comme exemples concrets de polyalkoxydes B-2 qui sont préférés, provenant de l'hydrolyse partielle des titanates, des zirconates et silicates monomères, peuvent être

cités : les polytitanates B-2 provenant de l'hydrolyse partielle des titanates d'isopropyle, de butyle ou d'éthyl-2 hexyle ; les polyzirconates B-2 provenant de l'hydrolyse partielle des zirconates de propyle et de butyle ; les polysilicates B-2 provenant de l'hydrolyse partielle des silicates d'éthyle et d'isopropyle ; et mélanges d'au moins deux de ces produits.

Comme exemples concrets de constituants B-3/1 qui sont préférés, peuvent être cités les organosilanes éventuellement alcoylés choisis parmi les produits de formule générale suivante :



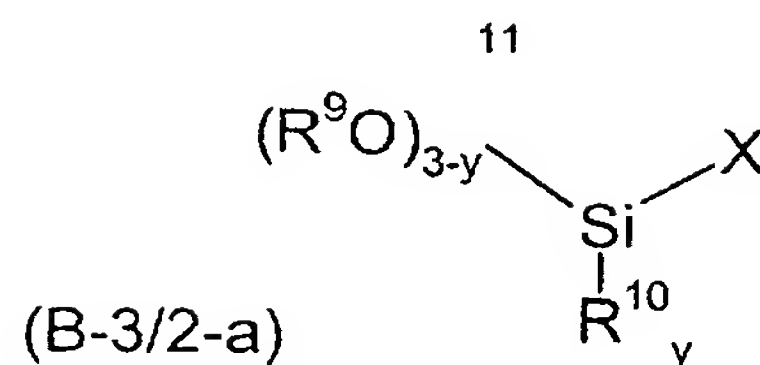
dans laquelle :

- $\text{R}^4$ ,  $\text{R}^5$ ,  $\text{R}^6$  sont des radicaux hydrogénés ou hydrocarbonés identiques ou différents entre eux et représentent, de préférence, l'hydrogène, un alkyle linéaire ou ramifié en  $\text{C}_1$ - $\text{C}_4$  ou un phényle éventuellement substitué par au moins un alkyle en  $\text{C}_1$ - $\text{C}_3$ ,
- $\text{U}$  est un alkylène linéaire ou ramifié en  $\text{C}_1$ - $\text{C}_4$ , ou un groupement divalent de formule  $-\text{CO}-\text{O}-\text{alkylène}-$  où le reste alkylène a la définition donnée *supra* et la valence libre de droite (en gras) est reliée au Si via W,
- W est un lien valenciel ,
- $\text{R}^7$  et  $\text{R}^8$  sont des radicaux identiques ou différents et représentent un alkyle en  $\text{C}_1$ - $\text{C}_4$  linéaire ou ramifié,
- $x' = 0$  ou 1,
- $x =$  de 0 à 2, de préférence 0 ou 1 et plus préférentiellement encore 0.

Sans que cela soit limitatif, il peut être considéré que le vinyltriméthoxysilane ou le  $\gamma$ -(meth)acryloxypropyltriméthoxysilane est un composé B-3/1 particulièrement approprié.

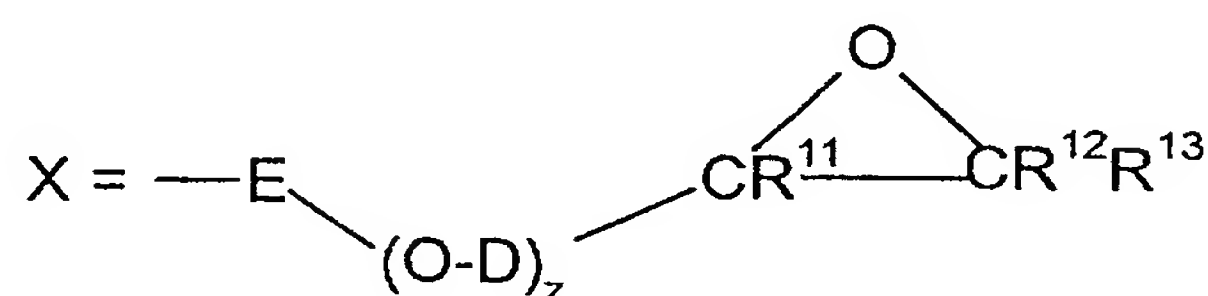
Comme exemples concrets de constituants B-3/2 qui sont préférés, peuvent être cités les tris[(trialcoxysilyl)alkyl] isocyanurates où les groupes alkyle comportent de 1 à 4 atomes de carbone et les composés organosiliciés sont choisis :

- soit parmi les produits B-3/2-a répondant à la formule générale suivante :



dans laquelle :

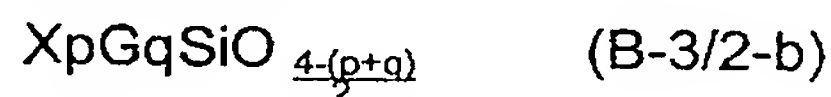
- +  $\text{R}^9$  est un radical alkyle linéaire ou ramifié en  $\text{C}_1\text{-C}_4$ ,
- +  $\text{R}^{10}$  est un radical alkyle linéaire ou ramifié,
- 5 + y est égal à 0, 1, 2 ou 3, de préférence à 0 ou 1 et, plus préférentiellement encore à 0,
- + où X a la signification :



10 avec :

- + E et D qui sont des radicaux identiques ou différents choisis parmi les alkyles en  $\text{C}_1\text{-C}_4$  linéaires ou ramifiés,
- + z qui est égal à 0 ou 1,
- +  $\text{R}^{11}$ ,  $\text{R}^{12}$ ,  $\text{R}^{13}$  qui sont des radicaux identiques ou différents représentant l'hydrogène ou
- 15 un alkyle linéaire ou ramifié en  $\text{C}_1\text{-C}_4$ , l'hydrogène étant plus particulièrement préféré,
- +  $\text{R}^{11}$  et  $\text{R}^{12}$  ou  $\text{R}^{13}$  pouvant alternativement constituer ensemble et avec les deux carbones porteurs de l'époxy, un cycle alkyle ayant de 5 à 7 chaînons,
- soit parmi les produits B-3/2-b constitués par des polydiorganosiloxanes époxyfonctionnels comportant :

20 (i) au moins un motif siloxyle de formule :



dans laquelle :

- + X est le radical tel que défini ci-dessus pour la formule (B-3/2-a),
- 25 + G est un groupe hydrocarboné monovalent, exempt d'action défavorable sur l'activité du catalyseur et choisi, de préférence, parmi les groupes alkyles ayant de 1 à 8 atomes de carbone inclus, éventuellement substitués par au moins un atome d'halogène, avantageusement, parmi les groupes méthyle, éthyle, propyle et 3,3,3-trifluoropropyle et ainsi que parmi les groupes aryles et, avantageusement, parmi les radicaux xyle et
- 30 tolyle et phényle,
- + p = 1 ou 2,



+ q = 0, 1 ou 2,

+ p + q = 1, 2 ou 3,

et (2i) éventuellement au moins un motif siloxyle de formule :



5

dans laquelle G a la même signification que ci-dessus et r a une valeur comprise entre 0 et 3, par exemple entre 1 et 3.

Les composés B-3/2 sont préférentiellement des tris[3-(triméthoxysilyl)propyl] isocyanurates et des époxyalcoxymonosilanes B-3/2-a.

10

A titre d'exemple de tels composés B-3/2-a, on peut citer :

+ le 3-glycidoxypropyltriméthoxysilane (GLYMO)

+ le 3,4-époxy cyclohexyléthyltriméthoxysilane.

15

Pour la réalisation de l'invention, comme constituant B, on utilise de manière plus préférée les titanates, les zirconates et les silicates B-1 suivants, pris seuls ou en mélange entre eux : le titanate d'éthyle, le titanate de propyle, le titanate d'isopropyle, le titanate de butyle (n-butyle), le zirconate de propyle, le zirconate de butyle, le silicate d'éthyle, le silicate de propyle et le silicate d'isopropyle.

20

Lorsqu'on utilise B-1 + B-3/1 ou B-1 + B-3/2, les proportions pondérales de B-1 par rapport au total B-1 + B-3/1 ou B-3/2 sont notamment de 5 à 100 %, de préférence de 8 à 80 %.

Sur le plan quantitatif lorsqu'on utilise B-1 + B-3/1 + B-3/2, il peut être précisé que les proportions pondérales entre B-1, B-3/1 et B-3/2, exprimées en pourcentages en poids par rapport au total des trois, sont les suivantes :

25

B-1  $\geq 1$ , de préférence compris entre 5 et 25,

B-3/1  $\geq 10$ , de préférence compris entre 15 et 70,

B-3/2  $\leq 90$ , de préférence compris entre 70 et 15 ,

étant entendu que la somme de ces proportions en B-1, B-3/1, B-3/2 est égale à 100 %.

30

Le constituant C comporte des fonctions lui permettant de s'accrocher à la gaine silicone et des fonctions FH conférant au matériau textile traité des propriétés d'hydrophobie.

Les constituants C-1 utilisables, séparément ou en mélange, sont des silanes, des POS essentiellement linéaires et des résines POS portant dans leurs molécules, rattachées à des atomes de silicium, les deux fonctionnalités FA et FH.

35

Les fonctions FA sont plus précisément des fonctions condensables/hydrolysables correspondant à OH et/ou OR<sup>1</sup> ou des fonctions capables de générer in situ des fonctions OH et/ou OR<sup>1</sup>.

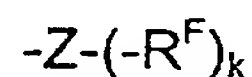


Les fonctions FH peuvent comprendre tout groupement hydrophobe connu ou toute combinaison de groupements hydrophobes connus. De préférence, ces groupements sont choisis parmi les modalités suivantes : groupements alkyles, groupements silicone, groupements fluorés et leurs diverses combinaisons. Ces groupements peuvent  
5 développer en sus des propriétés de douceur.

Suivant une modalité préférée, ces groupements sont des enchaînements siloxanes comprenant des motifs M, D et/ou T, de préférence ceux définis *supra* à propos des constituants A-1.

Suivant une autre modalité, ces groupements sont des enchaînements alkyle  
10 linéaires ou ramifiés en C1 à C50, notamment de C1 à C30.

Suivant une autre modalité encore, ces groupements sont des groupes fluorés de formule générale :

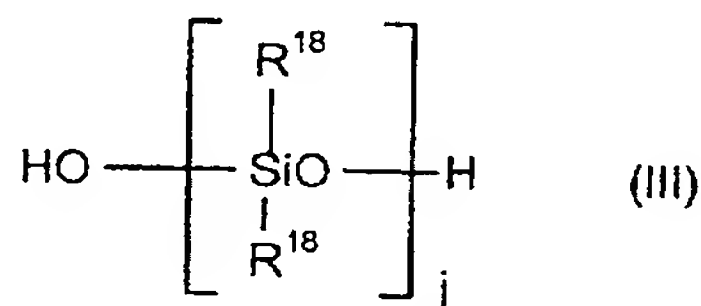


dans laquelle :

- 15 + Z représente une rotule divalente ou trivalente de nature hydrocarbonée, qui peut être linéaire ou ramifiée, un reste cyclique ou non, aliphatique saturé ou insaturé, aromatique, mixte aliphatique/aromatique, et qui peut renfermer un ou plusieurs hétéroatomes oxygénés contenant de 1 à 30 atomes de carbone,  
+ k est 1 ou 2,  
20 +  $R^F$  représente le groupe  $-C_sF_{2s}-CF_3$  avec s égal à ou différent de zéro ou le groupe  $C_sF_{2s}H$  avec s égal à ou supérieur à 1.

Comme exemples concrets de constituants C-1 qui sont préférés, peuvent être cités les composés organosiliciés ci-après listés :

- 25 (i) les diorganopolysiloxane essentiellement linéaire comprenant un groupement hydroxyle à chaque extrémité de chaîne, de formule :



dans laquelle :

- 30 + les substituants  $R^{18}$ , identiques ou différents, représentent chacun un radical monovalent hydrocarboné saturé ou non en C<sub>1</sub> à C<sub>13</sub>, substitué ou non substitué, aliphatique, cyclanique ou aromatique ;

- + j a une valeur suffisante pour conférer aux diorganopolysiloxanes de formule (III) une viscosité dynamique à 25°C allant de 50 à 10.000.000 mPa.s ;
- + il doit être compris que, dans le cadre de la présente invention, on peut utiliser comme POS hydroxylés de formule (III) un mélange constitué de plusieurs polymères hydroxylés qui diffèrent entre eux par la valeur de la viscosité et/ou la nature des substituants liés aux atomes de silicium ; il doit être compris encore que les POS de formule (III) peuvent éventuellement comprendre des motifs T de formule  $R^{18}SiO_{3/2}$  et/ou des motifs  $SiO_2$  dans la proportion d'au plus 1 % (ces % exprimant le nombre de motifs T et/ou Q pour 100 atomes de silicium) ;
- 5 (ii) les résines POS hydroxylées comprenant dans leur structure des motifs siloxyles T et éventuellement M et/ou éventuellement D tels que définis supra à propos des résines A-1 ;
- (iii) les résines POS hydroxylées obtenues notamment :
- par hydrolyse d'un alkoxysilane S substitué par des FH ; il peut s'agir, par exemple, d'un trialkoxysilane FH-substitué permettant d'obtenir une résine hydroxylée à motifs T, dénommée également résine T(OH) ;
- 15 → par homocondensation des silanes S hydrolysés ;
- et par « stripping » entraînement à la vapeur des hydrolysats dérivant des FH ;
- (iv) des mélanges d'au moins deux des composés organosiliciques précités.
- 20 Comme exemples concrets de constituants C-1 qui conviennent bien, peuvent être citées les résines MDT hydroxylées ayant une teneur pondérale en groupe OH comprise entre 0,2 et 10 % en poids, prises seules ou en mélange avec des huiles silicones hydroxylées de formule (III).
- A propos des proportions d'emploi des constituants C-1, elles se situent, comme expliqué ci-avant, dans l'intervalle allant de 1 à 1 000 parties en poids de constituant C-1 selon la FH recherchée, pour 100 parties en poids de constituant A. Par exemple, dans le cas où la FH apporte l'hydrophobie, on utilise alors généralement de 2 à 30 parties en poids de constituant C-1.
- 25 Comme cela ressort des définitions données ci-avant, dans le cas où le constituant A est une résine POS équipée de motif(s) T et éventuellement M et/ou éventuellement D, il convient de comprendre que cette résine peut alors jouer aussi le rôle d'additif fonctionnel C-1 d'hydrofugation, à condition d'être engagé dans des proportions suffisantes égales à la somme des proportions correspondant à l'ensemble A + C-1.
- 30 Les constituants C-2 utilisables, séparément ou en mélange, sont des composés hydrocarbonés portant dans leur molécule, rattachées à des atomes de carbone, les deux fonctionnalités FA et FH.
- 35

Les fonctions FA sont plus précisément des fonctions condensables/hydrolysables correspondants à OH et/ou OR<sup>1</sup> ou des fonctions capables de générer in situ des fonctions OH et/ou OR<sup>1</sup>.

Comme exemples concrets de constituants C-2 qui sont préférés, peuvent être cités les alcools fluorés, de préférence perfluorés de formule :



où R<sup>19</sup> représente un radical aliphatique, linéaire ou ramifié, ayant de 2 à 20 atomes de carbone, lesdits atomes de carbone étant substitués par au moins un atome de fluor et éventuellement par au moins un ou atome d'hydrogène.

Comme exemples concrets de constituants C-2 qui conviennent bien, peuvent être cités les alcools perfluorés de formule R<sup>F</sup>-(CH<sub>2</sub>)<sub>m</sub>-OH où R<sup>F</sup> est tel que défini supra et m est un nombre allant de 0 à 10.

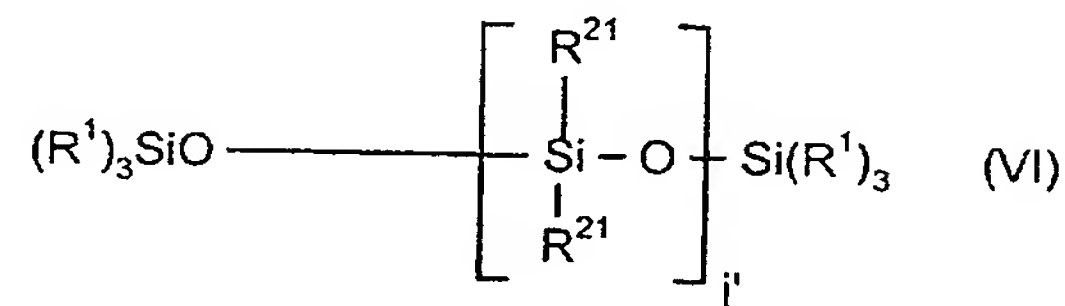
A propos des proportions d'emploi des constituants C-2, elles se situent, comme expliqué ci-avant, dans l'intervalle allant de 1 à 1 000 parties en poids de constituant C-2, pour 100 parties en poids de constituant A.

Comme exemples concrets de constituants D optionnels qui sont préférés, peuvent être cités, outre l'eau, les composés ci-après listés :

les solvants organiques classiques, pouvant jouer le rôle pour certains de diluants, choisis dans le groupe constitué par :

- + des solvants aliphatiques ayant de 5 à 20 atomes de carbone tels que l'hexane, l'heptane, le « White Spirit », l'octane, le dodécane, et cycloaliphatique tels que le cyclohexane, le méthylcyclohexane, la décaline ;
- + des solvants chlorés tels que le trichloroéthylène, le trichloroéthane, le perchloroéthylène, le perchloroéthane, le dichlorométhane ;
- + des solvants aromatiques tels que le toluène, le xylène ;
- + des alcanols tels que l'éthanol, l'isopropanol, le butanol, l'octanol ;
- + des cétones aliphatiques telles que l'acétone, la méthyléthylcétone, la méthylbutylcétone et cycloaliphatiques telles que la cyclopentanone, la cyclohexanone ;
- + les esters d'acides carboxyliques non gras et d'alcanols tels que l'acétate d'éthyle, de butyle, de pentyle ;
- + les esters dérivés d'acides gras saturés en C10 à C16, de préférence en C12 à C14 et d'alcanols tels que des myristates (C14), des laurates (C12) et des mélanges ;
- + les éthers-oxydes tels que l'éther dibutylique, l'éther diisopropylique, le monoéther méthylique ou éthylique de l'éthylèneglycol, le monoéther éthylique ou butylique du diéthylèneglycol ;

les diorganopolysiloxanes linéaires non réactifs de formule :



dans laquelle :

- + les substituants  $R^{21}$ , identiques ou différents, ont les mêmes significations que celles données ci-avant pour le diorganopolysiloxane réactif de formule (III) ;
- +  $j'$  a une valeur suffisante pour conférer aux polymères de formule (VI) une viscosité dynamique à 25°C allant de 10 à 200.000 mPa.s ;

les résines POS ayant les mêmes significations que celles données ci-avant pour le constituant A, mais qui sont exemptes cette fois de tout groupement fonctionnel de types OH et/ou  $OR^1$ . Comme exemples concrets de résines utilisables, on peut citer les résines MQ, MDQ, TD et MDT.

Comme exemples concrets de constituants auxiliaires E optionnels qui sont préférés, peuvent être cités les composés ci-après listés :

les catalyseurs de polycondensation qui sont des composés d'un métal généralement choisi parmi étain, titane et zirconium ; on peut ainsi utiliser les monocarboxylates et les dicarboxylates d'étain tels que l'éthyl-2 hexanoate d'étain, le dilaurate de dibutylétain, le diacétate de dibutylétain, les chélates d'étain de valence IV hexacoordinés, etc., tels que ceux décrits dans EP-A-0 367 696 ;

des charges appropriées parmi lesquelles on mentionnera notamment :

- + les poudres métalliques telles que la poudre de zinc, d'aluminium, de magnésium ;
  - + des oxydes tels que la silice, le quartz broyé, l'alumine, l'oxyde de zirconium, de titane, de zinc, de magnésium, les oxydes de fer, de cérium, de lanthane, de praséodyme, de néodyme ;
  - + les silicates tels que le mica, le talc, la vermiculite, le kaolin, le feldspath, les zéolithes ;
  - + le carbonate de calcium, le métaborate de baryum, les pyrophosphates de fer, de zinc, de calcium, le phosphate de zinc, le noir de carbone ;
  - + des pigments tels que les phtalocyanines, les oxydes de chrome, le sulfure et les sulfoséléniures de cadmium ;
  - + des particules organiques ou polymériques, réticulées ou non ;
- des antifongiques, des bactéricides connus de l'homme de métier ;



des agents thixotropants connus de l'homme de métier ;

et, dans le cas de la mise en œuvre d'une formulation silicone liquide réticulable en émulsion ou dispersion aqueuse, des agents tensioactifs non ioniques, ioniques ou amphotères.

5 Les charges peuvent apporter des propriétés d'hydrophobie et contribuer à améliorer encore les propriétés de déperlance et d'imperméabilité.

Les formulations silicones liquides utilisées, dans le cadre de la présente invention, comme bases d'enduction textile sont préparées par simple mélange à la température ambiante, et dans un ordre quelconque d'introduction, des constituants A,  
10 B, C, D (optionnel) et E (optionnel). Les quantités engagées sont nettement définies comme indiqué précédemment.

L'ordre d'incorporation des constituants peut être quelconque, mais il est toutefois préférable, pour éviter tout risque de précipitation de produits solides ou de formation de gel, d'ajouter le constituant A sous forme d'une solution dans le  
15 constituant D solvant/diluant ou sous forme d'une émulsion/dispersion aqueuse quand le constituant D comprend de l'eau.

L'introduction et le mélange intime des charges optionnelles E, quand on en utilise, avec les constituants A, B, C et éventuellement D sont effectués à l'aide des procédés classiques en usage chez les fabricants de formulations textiles. On peut utiliser pour le  
20 mélange, par exemple, des broyeurs à galets ou des broyeurs à turbines.

Les formulations bases d'enduction textile ainsi préparées présentent l'avantage de durcir par simple séchage à l'air pendant un intervalle de temps pouvant aller de quelques dizaines de minutes à plusieurs heures ou au besoin plusieurs dizaines d'heures. Cette durée peut être raccourcie par chauffage à une température se situant  
25 dans l'intervalle allant de 50 °C à 180 °C.

Les bases d'enduction textile ainsi préparées ont une stabilité au stockage excellente et peuvent être employées dans toutes les applications textiles nécessitant la présence, après durcissement, de revêtements durables à caractéristiques physiques très élevées.

30 Suivant une caractéristique avantageuse, les formulations silicones liquides réticulables utilisées comme base d'enduction textile peuvent être préparées sous forme concentrée (on engage par exemple, pour 100 parties en poids de constituant A, de 0 à 100 parties de constituant D), puis être ensuite diluées au moment de leur emploi avec un diluant organique, un solvant organique ou de l'eau à raison de 1 à 30 parties en poids  
35 de formulation pour 100 parties en poids de solvant, diluant ou eau.

Selon une première modalité générale de traitement, l'utilisation conforme à la présente invention peut être mise en œuvre directement sur les articles textiles

confectionnés à partir des fils, fibres et/ou filaments, comprenant au moins une surface textile et consistant par exemple dans des articles tissés, non tissés et/ou tricotés, en opérant à n'importe quel moment des processus d'élaboration (pour les étoffes) et/ou de rénovation et/ou d'entretien (pour les vêtements) du matériau textile.

5 Par surface textile, on entend une surface obtenue par assemblage de fils, fibres et/ou filaments par un procédé quelconque tel que par exemple, le collage, le feutrage, le tissage, le tressage, le flocage, ou le tricotage.

Les fils, fibres et/ou filaments servant à la fabrication de ces articles textiles peuvent être issus de la transformation d'une matrice thermoplastique synthétique constituée d'au moins un polymère thermoplastique choisi dans le groupe constitué par :  
10 les polyamides, les polyoléfines, les chlorures de polyvinylidène, les polyesters, les polyuréthanes, les acrylonitriles, les copolymères (méth)acrylate-butadiène-styrène, leurs copolymères et mélanges. La matrice thermoplastique peut comprendre des additifs, tels que des pigments, délustrants, matifiants, catalyseurs, stabilisants chaleur et/ou lumière,  
15 agents anti-bactériens, anti-fongiques, et/ou anti-acariens. Il peut par exemple s'agir d'un agent matifiant, par exemple choisi parmi les particules de dioxyde de titane et/ou de sulfure de zinc.

Les fils, fibres et/ou filaments peuvent encore être issus de matières naturelles telles que notamment le coton, le lin, la laine, suivant les procédés de transformation connus de l'homme de métier. Bien entendu, on peut utiliser des mélanges de matières  
20 synthétiques et naturelles.

Dans l'utilisation selon la présente invention, pour appliquer la base d'enduction textile sur l'article à traiter, on utilise des techniques classiques de l'industrie textile, notamment en faisant appel à la technique d'imprégnation dite de "foulardage" (padding  
25 en anglais).

Lorsque l'article textile est traité par une formulation comprenant un diluant ou solvant organique, il est souhaitable d'éliminer ensuite le diluant ou solvant, par exemple de faire subir à cet article un traitement thermique pour chasser le diluant ou le solvant sous forme de vapeur.

30 Généralement la quantité de base d'enduction textile déposée sur l'article textile correspond à une quantité comprise entre 0,1 et 10 % en poids par rapport au poids de l'article textile sec traité.

Selon une seconde modalité générale de traitement, on peut mettre aussi en contact les fils, fibres et/ou filaments avec la base d'enduction textile à n'importe quel  
35 moment des processus d'élaboration du matériau textile.

Par fil, on entend par exemple un objet multifilamentaire continu, un fil continu obtenu par assemblage de plusieurs fils ou un filé de fibres continu, obtenu à partir d'un



unique type de fibres, ou d'un mélange de fibres. Par fibre, on entend par exemple une fibre courte ou longue, une fibre destinée à être travaillée en filature ou pour la fabrication d'articles non tissés ou un câble destiné à être coupés pour former des fibres courtes.

Le procédé de fabrication de fils, fibres et/ou filaments débute généralement par le passage en filière de la matrice thermoplastique, et finit avant l'étape de fabrication de surface textile.

Le procédé de fabrication de fils, fibres et/ou filaments comprend notamment une étape de filage. Par étape de filage, on entend une opération déterminée consistant à l'obtention de fils, fibres et/ou filaments. L'étape de filage débute lors du passage de la matrice thermoplastique à travers une ou plusieurs filières et finit par le transfert des fils, fibres et/ou filaments obtenus sur une bobine (pour les fils ou filaments) ou dans un pot (pour les fibres), également appelé renvidement. L'étape de filage peut également comprendre des étapes qui sont effectuées entre le passage dans la filière et le bobinage. Ces étapes peuvent être par exemple des étapes d'ensimage, de réunification des filaments (par un ou plusieurs points d'entraînement ou guide de convergence), d'étirage, de réchauffement des filaments, de relaxation et de thermofixation.

Ainsi, le dépôt sur les fils, fibres et/ou filaments de la base d'enduction textile conforme à la présente invention peut être effectué par exemple après la convergence des fils, fibres et/ou filaments et/ou pendant une étape d'étirage des fils, fibres et/ou filaments. Ledit dépôt peut également être effectué entre ces deux étapes. Préférentiellement, on dépose la base d'enduction textile conforme à la présente invention sur les fils, fibres et/ou filaments pendant l'étape d'ensimage.

Selon un autre objet préféré de l'invention, on dépose sur les fils, fibres et/ou filaments une composition d'ensimage comprenant au moins une base d'enduction textile conforme à la présente invention.

On peut également déposer sur les fils, fibres et/ou filaments, la base d'enduction textile conforme à la présente invention pendant une étape de traitement lors de la reprise des fils, fibres et/ou filaments. Par étape de traitement, on entend des étapes de traitement après reprise des fils, fibres et/ou filaments, telles que par exemple des étapes de texturation, d'étirage, d'étirage-texturation, d'ensimage, de relaxation, de thermofixation, de torsion, de fixation, de frisage, de lavage et/ou de teinture. On peut notamment déposer sur les fils, fibres et/ou filaments, une base d'enduction textile conforme à la présente invention pendant une opération choisie dans le groupe constitué par : la relaxation, la torsion, la fixation, le frisage, l'étirage et/ou la texturation des fils, fibres et/ou filaments.

On peut également procéder au dépôt sur les fils, fibres et/ou filaments d'une composition d'ensimage comprenant au moins une base d'enduction textile conforme à la

présente invention, notamment pendant une étape de traitement lors de la reprise des fils, fibres et/ou filaments.

On peut aussi placer les fils, fibres et/ou filaments dans une composition de lavage et/ou de teinture comprenant au moins une base d'enduction textile conforme à la présente invention.

Selon une troisième modalité générale de traitement, l'utilisation conforme à la présente invention peut être mise en œuvre en deux temps :

- dans un premier temps : en mettant en contact les fils, fibres et/ou filaments avec la base d'enduction textile à n'importe quel moment des processus d'élaboration du matériau textile ; puis
- dans un deuxième temps : en mettant en contact les articles textiles confectionnés à partir des fils, fibres et/ou filaments traités en opérant à n'importe quel moment des processus d'élaboration (pour les étoffes) et/ou de rénovation et/ou d'entretien (pour les vêtements) du matériau textile.

Le traitement avec la base d'enduction textile peut être appliqué soit de manière partielle soit de manière complète d'une part sur les fils, fibres et/ou filaments puis d'autre part sur les articles textiles confectionnés à partir des fils, fibres et/ou filaments traités.

Par l'expression "de manière partielle", on entend définir notamment une application qui consiste à traiter les fils, fibres et/ou filaments avec une partie des ingrédients constitutifs de la base d'enduction textile et à apporter le complément lors du traitement des articles textiles confectionnés à partir des fils, fibres et/ou filaments traités. Par exemple, le système promoteur d'accrochage (constituant B) peut être apporté au moment du traitement des fils, fibres et/ou filaments, tandis que le système générateur de réseau (constituant A) et l'additif fonctionnel (constituant C) sont apportés au moment du traitement des articles.

Par l'expression "de manière complète", on entend définir une application où d'une part les fils, fibres et/ou filaments puis d'autre part les articles textiles confectionnés à partir de ces fils, fibres et/ou filaments sont traités, chaque fois, avec une base enduction textile comportant tous ses ingrédients constitutifs, avec la possibilité que ces derniers ne soient pas obligatoirement présents dans les mêmes proportions au moment du traitement des fils, fibres et/ou filaments puis au moment du traitement des articles.

On précisera encore qu'il est possible d'effectuer un ou plusieurs dépôts de la base enduction textile (prise en tout ou partie) sur les fils, fibres et/ou filaments et/ou sur les articles textiles.

Les exemples qui vont suivre illustrent l'utilisation, selon la présente invention, d'une formulation silicone liquide réticulable, comme base d'enduction textile.

EXEMPLE 1

Hydrophobie durable.

1) Formulation silicone liquide réticulable selon l'invention (composition C1) :

5 Elle présente la constitution suivante (les parties sont données en poids) :

- A : mélange de :

- résine MDT hydroxylée ayant 0,5 % d'OH en poids et constituée de 62 % en poids de motifs  $\text{CH}_3\text{SiO}_{3/2}$ , 24 % en poids de motifs  $(\text{CH}_3)_2\text{SiO}_{2/2}$  et 14 % en poids de motifs  $(\text{CH}_3)_3\text{SiO}_{1/2}$  : 47 parties ; et de

10

- résine MQ hydroxylée ayant 2 % d'OH en poids et constituée de 45 % en poids de motifs  $\text{SiO}_{4/2}$  et 55 % en poids de motifs  $(\text{CH}_3)_3\text{SiO}_{1/2}$  : 7 parties ;

- B : mélange de :

- titanate de n-butyle (Bu) de formule  $\text{Ti}(\text{OBu})_4$  : 2 parties ; et de
- silicate d'éthyle (Et) de formule  $\text{Si}(\text{OEt})_4$  : 4 parties ;

15

- C : résine MDT hydroxylée ayant 0,5 % d'OH en poids et constituée de 62 % en poids de motifs  $\text{CH}_3\text{SiO}_{3/2}$ , 24 % en poids de motifs  $(\text{CH}_3)_2\text{SiO}_{2/2}$  et 14 % en poids de motifs  $(\text{CH}_3)_3\text{SiO}_{1/2}$  : 10 parties ;

- D : White Spirit : 30 parties.

Le composé est re-dilué dans du solvant avant application.

20

2) Formulation de comparaison (composition C2) :

Les performances de la composition C1 sont comparées à celles d'une composition C2 conventionnelle ("Scotch Guard") qui est un produit commercial connu pour ses excellentes propriétés hydrofuges. Il est appliqué par spray selon le protocole

25 recommandé par le fournisseur.

3) Tests d'hydrofugation permanente :

L'article textile traité utilisé est un tricot en Polyamide 6.6 du type tricotage interlock réalisé sur machine de tricotage circulaire double fonture avec des fils PA6.6 texturé 78

30 dtex 68 brins et 78 dtex 23 brins.

L'article textile est traité par foulardage par des solutions à 5% et 10% (en poids) de la composition C1 dans de l'heptane. Il subit un séchage à température ambiante (23 °C) pendant 12 heures, puis il est éventuellement traité thermiquement pendant 3 minutes à 150 °C.

35

- La mesure de l'effet perlant est effectuée par le test de déperlance normalisé connu sous le nom de « Spray-Test » (AATC Test Method 22-1996) :

- Le test consiste à asperger l'échantillon de l'article textile avec un volume d'eau donné. L'aspect de l'échantillon est ensuite évalué visuellement et comparé aux standards. Une note de 0 à 100% est attribuée en fonction de la quantité d'eau retenue. Pour 0, l'échantillon est totalement mouillé, pour 100%, l'échantillon est complètement sec.
- Afin d'obtenir une mesure plus quantitative de la performance de durabilité de l'effet déperlant, les échantillons sont également pesés avant et après aspersion et la quantité d'eau retenue par l'échantillon textile est déterminée par différence. Cette quantité est ensuite rapportée à la quantité d'eau retenue initialement par l'échantillon textile non lavé.
- Pour tester la durabilité du traitement, une machine d'essai GIROWASH (usuellement employée dans le cadre d'étude de stabilité des couleurs au lavage – décrite dans la norme ISO 105 C06) a été utilisée. Ce système comprend un dispositif mécanique permettant : la rotation à 40 tours/min d'une roue montée sur un axe horizontal et dont la moitié au moins est immergée dans un bain chauffé à la température souhaitée (en l'occurrence 50°C) ; la fixation sur cette roue de récipients fermés, en acier inoxydable, ayant une contenance de 550 ml chacun, un diamètre de 75 mm et une hauteur de 125 mm, le fond des récipients étant à 45 mm de l'axe de l'arbre. Ces récipients sont fixés de manière à être perpendiculaires à l'axe du rotor ; les échantillons textiles sont disposés dans ces petits récipients en présence d'eau, des billes d'acier calibrées de 6 mm de diamètre sont ajoutées afin d'augmenter les turbulences et l'abrasion en cours de lavage. Au bout d'un temps d'agitation donné, les échantillons sont prélevés, séchés (12 heures à température ambiante 23 °C) et l'effet perlant mesuré par le test précédemment décrit. Les mêmes échantillons sont ensuite replacés dans la machine d'essai GIROWASH pour poursuite de l'expérience.
- Résultats expérimentaux :

Les résultats montrent clairement que l'article textile traité par la composition C1 selon l'invention conserve ses propriétés d'hydrofugation dans le temps, alors que le traitement classique par la composition C2 selon l'art antérieur voit ses performances diminuer de manière significatives au cours des lavages.



Ratio (Quantité retenue sur l'échantillon textile après x heures de lavage / Quantité retenue avant lavage)

Compo- -sition:	Taux dans la solution	Traitement Thermique	Durée de Lavage :					
			0 H	4 H	8H	11 H	15 H	38 H
C1	5 %	-	1	0,83	0,98	0,63	0,76	0,43
C1	5%	3min-150°C	1	0,94	1,24	1,53	1,12	0,56
C1	10%	-	1	1,90	1,28	1,21	1,34	1,14
C1	10%	3min-150°C	1	1,3	1,6	-	1,35	0,40
C2	Spray	-	1	0,83	1,22	1,13	2,21	3,22
C2	Spray	3min-150°C	1	3,53	4,47	2,84	5,16	3,84

5

Note attribuée au Spray Test (%)

Compo- -sition :	Taux dans la solution	Traite-ment Thermique	Durée de Lavage :					
			0 H	4 H	8H	11 H	15 H	38 H
C1	5 %	-	80	80	80	80	80	88
C1	5%	3min-150°C	90	80	85	80	80	85
C1	10%	-	80	80	80	80	80	85
C1	10%	3min-150°C	95	80	82	80	80	95
C2	Spray	-	98	90	85	88	80	72
C2	Spray	3min-150°C	92	85	82	80	75	70

#### EXEMPLE 2 : Hydrophobie durable avec teinture.

10 On part de la même composition C1 qui est ici diluée à 14% (en poids) dans l'heptane.

Le textile utilisé est un tricot en Polyamide 6.6 du type tricot piqué réalisé sur machine de tricotage circulaire simple fonture avec un fil PA6.6 140 dtex 102 brins vanisé une chute sur deux.

15 Dans cette exemple on procède à un test de résistance à la teinture. Le protocole de traitement est le suivant : imprégnation, essorage, séchage à température ambiante (23 °C), puis traitement thermique de 10 minutes à 150 °C).

#### Résultats expérimentaux :

- 20 • Un échantillon de l'article textile traité par la composition C1 a été teint en machine de teinture de laboratoire Mathis Labomat. Le rapport de bain était de 1/50 et les produits auxiliaires suivants ont été utilisés : acétate de sodium 0.5 g/l ; Sandogene CN 1% ; Sandogene NH 1%. Le colorant Bleu Nylosan N5GL a été utilisé à la dose de 1,2 %. La montée en température du bain a été assurée à la vitesse de 1,5 °C/min et la température maximale atteinte a été de 98 °C. La durée totale de la teinture a été de 45 minutes.

25

- L'échantillon ressort du bain entièrement teint : il a conservé en majeure partie ses propriétés de déperlance (puisque sa cotation en Spray Test est passée de 90% à 80%).

L'échantillon est ensuite soumis à une série de cycle de lavages en machine à 50 °C pendant une durée totale de 8 heures. A l'issue de ceux-ci, il conserve des propriétés de déperlance avec une cotation à 80 % au Spray Test.

### EXEMPLE 3 : Hydrophobie durable – Tenue au lavage en machine industrielle.

1) Formulation silicone liquide réticulable selon l'invention (composition C3) :

Elle présente la constitution suivante (les parties sont données en poids) :

- A : mélange de :

- résine MDT hydroxylée ayant 0,5 % d'OH en poids et constituée de 62 % en poids de motifs  $\text{CH}_3\text{SiO}_{3/2}$ , 24 % en poids de motifs  $(\text{CH}_3)_2\text{SiO}_{2/2}$  et 14 % en poids de motifs  $(\text{CH}_3)_3\text{SiO}_{1/2}$  : 47 parties ; et de

- résine MQ hydroxylée ayant 2 % d'OH en poids et constituée de 45 % en poids de motifs  $\text{SiO}_{4/2}$  et 55.% en poids de motifs  $(\text{CH}_3)_3\text{SiO}_{1/2}$  : 7 parties ;

- B : mélange de :

- tris(3-(triméthoxysilyl)propyl)isocyanurate : 7 parties
- zirconate de n-propyle (Pr) de formule  $\text{Zr}(\text{Opr})_4$  : 20 parties
- titanate de n-butyle (Bu) de formule  $\text{Ti}(\text{OBu})_4$  : 2 parties ; et de
- silicate d'éthyle (Et) de formule  $\text{Si}(\text{OEt})_4$  : 4 parties ;

- C-1 : mélange de :

- résine MDT hydroxylée ayant 0,5 % d'OH en poids et constituée de 62 % en poids de motifs  $\text{CH}_3\text{SiO}_{3/2}$ , 24 % en poids de motifs  $(\text{CH}_3)_2\text{SiO}_{2/2}$  et 14 % en poids de motifs  $(\text{CH}_3)_3\text{SiO}_{1/2}$  : 10 parties ; et de

- huile silicone linéaire hydroxylée ayant de l'ordre de 0,01 % d'OH en poids et constituée à 100 % en poids de motifs  $(\text{CH}_3)_2\text{SiO}_{2/2}$ , ayant une viscosité de 4 000 000 mPa.s : 20 parties ;

- D : White Spirit : 883 parties.

2) Formulation silicone liquide réticulable selon l'invention (composition C4) :

Elle présente la constitution suivante (les parties sont données en poids) :

- A : mélange de :

- résine MDT hydroxylée ayant 0,5 % d'OH en poids et constituée de 62 % en poids de motifs  $\text{CH}_3\text{SiO}_{3/2}$ , 24 % en poids de motifs  $(\text{CH}_3)_2\text{SiO}_{2/2}$  et 14 % en poids de motifs  $(\text{CH}_3)_3\text{SiO}_{1/2}$  : 95 parties ; et de



- résine MQ hydroxylée ayant 2 % d'OH en poids et constituée de 45 % en poids de motifs  $\text{SiO}_{4/2}$  et 55% en poids de motifs  $(\text{CH}_3)_3 \text{SiO}_{1/2}$  : 14 parties ;
- B : mélange de :
  - tris(3-(trimethoxysilyl)propyl)isocyanurate : 11 parties
  - 5    • zirconate de n-propyle (Pr) de formule  $\text{Zr}(\text{Opr})_4$  : 41 parties
  - titanate de n-butyle (Bu) de formule  $\text{Ti}(\text{OBu})_4$  : 4 parties ; et de
  - silicate d'éthyle (Et) de formule  $\text{Si}(\text{OEt})_4$  : 8 parties ;
- C-1 : mélange de :
  - 10    • résine MDT hydroxylée ayant 0,5 % d'OH en poids et constituée de 62 % en poids de motifs  $\text{CH}_3\text{SiO}_{3/2}$ , 24 % en poids de motifs  $(\text{CH}_3)_2 \text{SiO}_{2/2}$  et 14 % en poids de motifs  $(\text{CH}_3)_3 \text{SiO}_{1/2}$  : 20 parties ; et de
  - huile silicone linéaire hydroxylée ayant de l'ordre de 0,01 % d'OH en poids et constituée à 100 % en poids de motifs  $(\text{CH}_3)_2 \text{SiO}_{2/2}$ , ayant une viscosité de 4 000 000 mPa.s : 80 parties ;
  - 15    • poids et constituée à 100 % en poids de motifs  $(\text{CH}_3)_2 \text{SiO}_{2/2}$  : 80 parties.
- D : White Spirit : 727 parties.

### 3) Formulation silicone liquide réticulable selon l'invention (composition C5) :

Elle présente la constitution suivante (les parties sont données en poids) :

- 20    - A : mélange de :
  - résine MDT hydroxylée ayant 0,5 % d'OH en poids et constituée de 62 % en poids de motifs  $\text{CH}_3\text{SiO}_{3/2}$ , 24 % en poids de motifs  $(\text{CH}_3)_2 \text{SiO}_{2/2}$  et 14 % en poids de motifs  $(\text{CH}_3)_3 \text{SiO}_{1/2}$  : 40 parties ; et de
  - 25    • résine MQ hydroxylée ayant 2 % d'OH en poids et constituée de 45 % en poids de motifs  $\text{SiO}_{4/2}$  et 55.% en poids de motifs  $(\text{CH}_3)_3 \text{SiO}_{1/2}$  : 6 parties ;
- B : mélange de :
  - 3-aminopropyl trimethoxy silane : 8 parties
  - zirconate de n-propyle (Pr) de formule  $\text{Zr}(\text{Opr})_4$  : 18 parties
  - titanate de n-butyle (Bu) de formule  $\text{Ti}(\text{OBu})_4$  : 2 parties ; et de
  - 30    • silicate d'éthyle (Et) de formule  $\text{Si}(\text{OEt})_4$  : 3 parties ;
- C-1 : mélange de :
  - résine MDT hydroxylée ayant 0,5 % d'OH en poids et constituée de 62 % en poids de motifs  $\text{CH}_3\text{SiO}_{3/2}$ , 24 % en poids de motifs  $(\text{CH}_3)_2 \text{SiO}_{2/2}$  et 14 % en poids de motifs  $(\text{CH}_3)_3 \text{SiO}_{1/2}$  : 10 parties ; et de
  - 35    • huile silicone linéaire hydroxylée ayant de l'ordre de 0,01 % d'OH en poids et constituée à 100 % en poids de motifs  $(\text{CH}_3)_2 \text{SiO}_{2/2}$ , ayant une viscosité de

- 4 000 000 mPa.s : 18 parties ;
- D : White Spirit : 895 parties.

4) Formulation silicone liquide réticulable selon l'invention (composition C6) :

5 Elle présente la constitution suivante (les parties sont données en poids) :

- A : résine MDT hydroxylée ayant 0,8 % d'OH en poids et constituée de 23 % en poids de motifs  $\text{CH}_3\text{SiO}_{3/2}$ , 75 % en poids de motifs  $(\text{CH}_3)_2\text{SiO}_{2/2}$  et 2 % en poids de motifs  $(\text{CH}_3)_3\text{SiO}_{1/2}$  : 58 parties
- B : mélange de :
  - 10 • 3-aminopropyl trimethoxy silane : 8 parties; et de
  - zirconate de n-propyle (Pr) de formule  $\text{Zr}(\text{Opr})_4$  : 18 parties
- C-1 : mélange de :
  - 15 • résine MDT hydroxylée ayant 0,8 % d'OH en poids et constituée de 23 % en poids de motifs  $\text{CH}_3\text{SiO}_{3/2}$ , 75 % en poids de motifs  $(\text{CH}_3)_2\text{SiO}_{2/2}$  et 2 % en poids de motifs  $(\text{CH}_3)_3\text{SiO}_{1/2}$  : 20 parties ; et de
  - huile silicone linéaire hydroxylée ayant de l'ordre de 0,01 % d'OH en poids et constituée à 100 % en poids de motifs  $(\text{CH}_3)_2\text{SiO}_{2/2}$ , ayant une viscosité de 4 000 000 mPa.s : 25 parties ;
- D : White Spirit : 871 parties.

20

5) Formulation silicone liquide réticulable selon l'invention (composition C7) :

Elle présente la constitution suivante (les parties sont données en poids) :

- A : résine MDT hydroxylée ayant 0,5 % d'OH en poids et constituée de 62 % en poids de motifs  $\text{CH}_3\text{SiO}_{3/2}$ , 24 % en poids de motifs  $(\text{CH}_3)_2\text{SiO}_{2/2}$  et 14 % en poids de motifs  $(\text{CH}_3)_3\text{SiO}_{1/2}$  : 100 parties
- 25 - B : mélange de :
  - tris(3-(trimethoxysilyl)propyl)isocyanurate : 13 parties; et de
  - zirconate de n-propyle (Pr) de formule  $\text{Zr}(\text{Opr})_4$  : 41 parties
- C-1 : mélange de :
  - 30 • résine MDT hydroxylée ayant 0,5 % d'OH en poids et constituée de 62 % en poids de motifs  $\text{CH}_3\text{SiO}_{3/2}$ , 24 % en poids de motifs  $(\text{CH}_3)_2\text{SiO}_{2/2}$  et 14 % en poids de motifs  $(\text{CH}_3)_3\text{SiO}_{1/2}$  : 41 parties ; et de
  - huile silicone linéaire hydroxylée ayant de l'ordre de 0,01 % d'OH en poids et constituée à 100 % en poids de motifs  $(\text{CH}_3)_2\text{SiO}_{2/2}$ , ayant une viscosité de 4 000 000 mPa.s : 62 parties ;
- 35 - D : White Spirit : 743 parties.

## 6) Formulation de comparaison (composition C8) :

Les performances des compositions C3 à C7 sont comparées à celles d'une composition C8 conventionnelle (traitements connus et commercialisés sous les marques « Scotch Guard » ou « Teflon ») connu pour ses excellentes propriétés hydrofuges. Il est appliqué par une voie solvant selon le protocole recommandé par le fournisseur.

## 7) Tests d'hydrofugation permanente :

L'article textile traité utilisé est un tissu bi-stretch à base de Polyamide 6.6 (80% en poids) et d'élasthanne (20%). Cette surface textile est tissée en chaîne et trame à partir de fil guipé élasthanne 44 dtex 1 brin et de polyamide 6.6 44 dtex 34 brins. L'élasticité de la surface textile obtenue est de 100 % dans chaque direction et le poids surfacique est de l'ordre de 130 g/m<sup>2</sup>.

L'article textile est traité par foulardage avec les compositions C3 à C8. Il subit un traitement thermique à 150 °C pendant 2 minutes, puis il est stocké à température ambiante pendant 8 heures avant essais.

- La mesure de l'effet perlant est effectuée par le test de déperlance « Spray-Test » (AATC Test Method 22-1996).
- Pour tester la durabilité du traitement, une machine de lavage industriel type WASHCATOR (Electrolux) a été utilisée pour un lavage en continu à 50°C pendant des durées variables de 8, 16, et 24 Heures .
- Résultats expérimentaux :

Les résultats montrent clairement que l'article textile traité par les compositions C3 à C7 selon l'invention conserve ses propriétés d'hydrofugation dans le temps et au cours du lavage à 50°C dans des conditions d'abrasion en milieu humide sévères, alors que le traitement classique par la composition C8 selon l'art antérieur voit ses performances s'effondrer dès les premières heures de lavage.

Note attribuée au Spray Test après x heures de lavage (%)

Composition	Traitement Thermique	Durée de lavage :			
		0 H	8 H	16 H	24 H
C3	2min 50°C	100	90	80	70
C4	2min 50°C	100	90	80	80
C5	2min 50°C	100	80	70	70
C6	2min 50°C	100	80	70	70
C7	2min 50°C	100	80	70	70
C8	2min 50°C	100	50	0	0

Quantité d'eau retenue sur l'échantillon textile après x heures de lavage (en g)

Composition	Traitement Thermique	Durée de lavage :			
		0 H	8 H	16 H	24 H
C3	2min 50°C	0,31	0,33	0,59	0,93
C4	2min 50°C	0,46	0,48	0,58	0,81
C5	2min 50°C	0,24	0,39	0,65	0,90
C6	2min 50°C	0,42	0,45	0,68	0,81
C7	2min 50°C	0,32	0,62	0,77	1,04
C8	2min 50°C	0,30	1,18	1,33	1,62

#### EXEMPLE 4

5 1) Formulation silicone liquide réticulable selon l'invention (composition A) :

Elle présente la constitution suivante (les pourcentages sont données en poids de la composition totale) :

- A : mélange de :

- 10 • 1,63 % de résine MDT hydroxylée ayant 0,8% d'OH en poids et constituée de 23 % en poids de motifs  $\text{CH}_3\text{SiO}_{3/2}$ , 75 % en poids de motifs  $(\text{CH}_3)_2\text{SiO}_{2/2}$  et 2 % en poids de motifs  $(\text{CH}_3)_3\text{SiO}_{1/2}$
- 4,66 % de résine MDT hydroxylée ayant 0,5 % d'OH en poids et constituée de 62 % en poids de motifs  $\text{CH}_3\text{SiO}_{3/2}$ , 24 % en poids de motifs  $(\text{CH}_3)_2\text{SiO}_{2/2}$  et 14 % en poids de motifs  $(\text{CH}_3)_3\text{SiO}_{1/2}$
- 15 • 0,57 % de résine MQ hydroxylée ayant 2 % d'OH en poids et constituée de 45 % en poids de motifs  $\text{SiO}_{4/2}$  et 55% en poids de motifs  $(\text{CH}_3)_3\text{SiO}_{1/2}$

- B : mélange de :

- 0,16 % de titanate de n-butyle (Bu) de formule  $\text{Ti}(\text{OBu})_4$
- 1,6 % de zirconate de propyle de formule  $\text{Zr}(\text{OPr})_4$
- 20 • 0,33 % de silicate d'éthyle (Et) de formule  $\text{Si}(\text{OEt})_4$
- 0,8 % de silane aminiopropyl triéthoxy
- C : 2,48 % de gomme silicone linéaire hydroxylée ayant de l'ordre de 0,01 % d'OH en poids et constituée à 100 % en poids de motifs  $(\text{CH}_3)_2\text{SiO}_{2/2}$ , ayant une viscosité de 4 000 000 mPa.s

25 - D : White Spirit : complément à 100 %.

2) Formulation silicone liquide réticulable selon l'invention (composition B) :

Elle présente la constitution suivante (les pourcentages sont données en poids de la composition totale) :

30 - A : mélange de :



- 4,56 % de résine MDT hydroxylée ayant 0,8% d'OH en poids et constituée de 23 % en poids de motifs  $\text{CH}_3\text{SiO}_{3/2}$ , 75 % en poids de motifs  $(\text{CH}_3)_2\text{SiO}_{2/2}$  et 2 % en poids de motifs  $(\text{CH}_3)_3\text{SiO}_{1/2}$
- 2,70 % de résine MDT hydroxylée ayant 0,5 % d'OH en poids et constituée de 62 % en poids de motifs  $\text{CH}_3\text{SiO}_{3/2}$ , 24 % en poids de motifs  $(\text{CH}_3)_2\text{SiO}_{2/2}$  et 14 % en poids de motifs  $(\text{CH}_3)_3\text{SiO}_{1/2}$
- 0,33 % de résine MQ hydroxylée ayant 2 % d'OH en poids et constituée de 45 % en poids de motifs  $\text{SiO}_{4/2}$  et 55.% en poids de motifs  $(\text{CH}_3)_3\text{SiO}_{1/2}$
- B : mélange de :
  - 0,09 % de titanate de n-butyle (Bu) de formule  $\text{Ti}(\text{OBu})_4$
  - 1,8 % de zirconate de propyle de formule  $\text{Zr}(\text{OPr})_4$
  - 0,20 % de silicate d'éthyle (Et) de formule  $\text{Si}(\text{OEt})_4$
  - 0,86 % de silane aminiopropyl triéthoxy
- C : 2,94 % de gomme silicone linéaire hydroxylée ayant de l'ordre de 0,01 % d'OH en poids et constituée à 100 % en poids de motifs  $(\text{CH}_3)_2\text{SiO}_{2/2}$ , ayant une viscosité de 4 000 000 mPa.s
- D : White Spirit : complément à 100 %.

3) Formulation silicone liquide réticulable selon l'invention (composition C) :

- Elle présente la constitution suivante (les pourcentages sont données en poids de la composition totale) :
- A : mélange de :
    - 4,0 % de résine MDT hydroxylée ayant 0,8% d'OH en poids et constituée de 23 % en poids de motifs  $\text{CH}_3\text{SiO}_{3/2}$ , 75 % en poids de motifs  $(\text{CH}_3)_2\text{SiO}_{2/2}$  et 2 % en poids de motifs  $(\text{CH}_3)_3\text{SiO}_{1/2}$
    - 2,24 % de résine MDT hydroxylée ayant 0,5 % d'OH en poids et constituée de 62 % en poids de motifs  $\text{CH}_3\text{SiO}_{3/2}$ , 24 % en poids de motifs  $(\text{CH}_3)_2\text{SiO}_{2/2}$  et 14 % en poids de motifs  $(\text{CH}_3)_3\text{SiO}_{1/2}$
    - 0,28 % de résine MQ hydroxylée ayant 2 % d'OH en poids et constituée de 45 % en poids de motifs  $\text{SiO}_{4/2}$  et 55.% en poids de motifs  $(\text{CH}_3)_3\text{SiO}_{1/2}$
  - B : mélange de :
    - 0,08 % de titanate de n-butyle (Bu) de formule  $\text{Ti}(\text{OBu})_4$
    - 1,6 % de zirconate de propyle de formule  $\text{Zr}(\text{OPr})_4$
    - 0,16 % de silicate d'éthyle (Et) de formule  $\text{Si}(\text{OEt})_4$
    - 0,8 % de silane aminiopropyl triéthoxy

- C : 3,35 % de gomme silicone linéaire hydroxylée ayant de l'ordre de 0,01 % d'OH en poids et constituée à 100 % en poids de motifs  $(\text{CH}_3)_2\text{SiO}_2/2$ , ayant une viscosité de 4 000 000 mPa.s
- D : White Spirit : complément à 100 %.

5

#### 4) Formulation comparative (composition D):

Les performances des compositions A, B et C conformes à l'invention sont comparées à celles d'une composition D conventionnelle ("Scotch Guard") qui est un produit commercial connu pour ses excellentes propriétés hydrofuges. Il s'agit d'un acrylate fluoré dans de l'acétate de butyle.

10

#### 5) Echantillon comparatif (échantillon E):

Les performances des compositions A, B et C conformes à l'invention sont également comparées à celles d'un textile commercial connu pour ses excellentes propriétés de respirabilité et d'imperméabilité. Ce textile est commercialisé sous la dénomination EPIC par la société NEXTEC, et est constitué de polyamide 6.6 et d'élasthanne, présentant une élasticité de l'ordre de 50 % dans le sens de la trame. Son poids spécifique est de l'ordre de 160 g/m<sup>2</sup>. Ce tissu élastique a subi un traitement par une composition silicone comme décrit par exemple dans le brevet US-A-5 876 792.

15

#### 6) Traitement d'un textile par les compositions A, B, C et D :

Le textile est un textile tissé en Polyamide 6.6 et élasthanne (80/20). Il est constitué de fils élastiques en chaîne et trame à base d'un élasthanne 44 dTex guipé par un bout de PA 6.6 44 dTex / 34 brins. Ces surfaces textiles présentent une élasticité bidirectionnelle importante (100% d'élongation dans les deux directions) et un poids spécifique de 130 g/m<sup>2</sup>.

20

Le textile est traité par foulardage par les compositions. Il subit un séchage à température ambiante pendant quelques minutes puis est chauffé pendant 2 min à 180°C.

25

#### 7) Mesure de l'effet perlant :

La mesure de l'effet perlant est effectuée par le test de déperlance « Spray-Test » (AATC Test Method 22-1996) décrit supra.

Afin d'obtenir une mesure plus quantitative de la performance de durabilité de l'effet déperlant, les échantillons sont lavés suivant le protocole décrit infra, et sont pesés avant et après aspersion, et la quantité d'eau retenue par le textile est déterminée par

30

35

différence. Cette quantité est ensuite rapportée à la quantité d'eau retenue initialement par le textile non lavé.

#### 8) Mesure de l'imperméabilité à l'eau liquide :

5 La mesure de l'imperméabilité à l'eau liquide est réalisée par le test d'imperméabilité connu sous le nom de "test de Schmerber" (ISO Test Method 811-1981):

- 10 - Le test consiste à appliquer une pression d'eau sur le textile par le biais d'une colonne d'eau et à mesurer la hauteur limite qu'il est nécessaire d'atteindre pour que l'eau traverse le textile.
- pour tester la durabilité du traitement, on opère aussi sur les textiles lavés suivant le protocole décrit infra, et l'on compare les performances obtenues par rapport à celles du textile avant lavage.

#### 15 9) Protocole de lavage :

Pour tester la durabilité du traitement, une machine à laver industrielle (Wascator – Electrolux) est utilisée. Le cycle imposé est le suivant : lavage dans l'eau potable à 50°C en continu pendant 8h. Un tel traitement est supposé représentatif de la vie du textile en situation réelle ( dans un cycle de lavage en machine domestique, le temps de lavage  
20 n'est souvent que de 15 min maximum et le niveau de frottement induit est considérablement plus faible que pour la machine à laver industrielle).

#### 10) Résultats expérimentaux :

Les résultats montrent clairement que le textile traité par les compositions A, B et C  
25 selon l'invention conservent leurs propriétés de déperlance et d'imperméabilité dans le temps alors que les traitements classiques, faisant référence sur le marché, à base de fluorés ou de silicone voient leurs performances diminuer de manière significative au cours des lavages.

On notera tout particulièrement l'exceptionnelle tenue du SCHMERBER dans le cas  
30 de des textiles traités conformément à l'invention, qui montre que ceux-ci sont à même de maintenir un niveau d'imperméabilité très satisfaisant après de nombreuses heures d'utilisation.

Echantillons	SPRAY TEST Note %		SPRAY TEST Quantité d'eau retenue par le textile, en g		SCHMERBER mm d'eau	
	Initial	Après 8h lavage	Initial	Après 8h lavage	Initial	Après 8h lavage
A	100	80	0,37g	0,45	265	261
B	100	80	0,36g	0,49	265	276
C	100	80	0,35g	0,50	278	266
D	100	50	0,1	0,97	230	122
E	100	50	0	1,27	300	68

EXEMPLE 5 : Séchage rapide – Tenue au lavage en machine domestique

1/ Formulation silicone liquide réticulable selon l'invention (composition F) :

Elle présente la constitution suivante (les parties sont données en poids) :

- A : mélange de :

• résine MDT hydroxylée ayant 0,5 % d'OH en poids et constituée de 62 % en poids de motifs  $\text{CH}_3\text{SiO}_{3/2}$ , 24 % en poids de motifs  $(\text{CH}_3)_2\text{SiO}_{2/2}$  et 14 % en poids de motifs  $(\text{CH}_3)_3\text{SiO}_{1/2}$  : 47 parties ; et de

• résine MQ hydroxylée ayant 2 % d'OH en poids et constituée de 45 % en poids de motifs  $\text{SiO}_{4/2}$  et 55 % en poids de motifs  $(\text{CH}_3)_3\text{SiO}_{1/2}$  : 7 parties ;

- B : mélange de :

• tris(3-(triméthoxysilyl)propyl)isocyanurate : 7 parties

• zirconate de n-propyle (Pr) de formule  $\text{Zr}(\text{Opr})_4$  : 20 parties

• titanate de n-butyle (Bu) de formule  $\text{Ti}(\text{OBu})_4$  : 2 parties ; et de

• silicate d'éthyle (Et) de formule  $\text{Si}(\text{OEt})_4$  : 4 parties ;

- C : mélange de :

• résine MDT hydroxylée ayant 0,5 % d'OH en poids et constituée de 62 % en poids de motifs  $\text{CH}_3\text{SiO}_{3/2}$ , 24 % en poids de motifs  $(\text{CH}_3)_2\text{SiO}_{2/2}$  et 14 % en poids de motifs  $(\text{CH}_3)_3\text{SiO}_{1/2}$  : 10 parties ; et de

• gomme silicone (motif D) hydroxylée ayant de l'ordre de 0,01 % d'OH en poids et constituée à 100 % en poids de motifs  $(\text{CH}_3)_2\text{SiO}_{2/2}$  : 20 parties.

• D : White Spirit : 883 parties.

2) Tests de séchage rapide :

Les articles textiles traités utilisés sont :

- un tissu bi-stretch à base de Polyamide 6.6 (80% en poids) et d'élasthanne (20%). Cette surface textile est tissée en chaîne et trame à partir de fil guipé



élasthanne 44 dtex 1 brin et de polyamide 6.6 44 dtex 34 brins. L'élasticité de la surface textile obtenue est de 100 % dans chaque direction et le poids surfacique est de l'ordre de  $130 \text{ g/m}^2$ .

- un tricot à base de Polyamide 6.6 (100% en poids). Il est obtenu par tricotage interlock réalisé sur machine de tricotage circulaire double fonture avec des fils PA6.6 texturés 78 dtex 68 brins. Son élasticité est de l'ordre de 100% dans les deux directions et son poids spécifique de l'ordre de  $130 \text{ g/m}^2$ .

Ces articles textiles sont traités par foulardage avec la composition F. Ils subissent un traitement thermique à  $150^\circ\text{C}$  pendant 3 minutes, puis ils sont stockés à température et hygrométrie ambiante ( $23^\circ\text{C}$  et 50% HR) pendant 8 heures avant essais.

Afin de mettre en évidence l'amélioration de la vitesse de séchage, les textiles traités seront comparés systématiquement aux textiles vierges correspondants. Des coupons circulaire d'un diamètre de 8 cm sont confectionnés. La procédure d'humidification comporte une pesée initiale après un équilibrage de 8 heures en salle conditionnée ( $23^\circ\text{C}$  et 50% HR), puis une phase d'humidification dynamique effectuée à l'aide d'un batteur de laboratoire Shaker OSCILL 12 (Prolabo). Les coupons sont disposés dans un flacon de 250 ml contenant 125 ml d'eau distillée, qui est monté sur le batteur. Celui-ci est ensuite programmé pour une durée de battage de 1 heure à la fréquence de 5,5/10 permettant ainsi de simuler des conditions dynamiques (variations de pression, etc.) de mouillage d'un textile.

- La mesure de l'effet perlant est effectuée par le test de déperlance « Spray-Test » (AATC Test Method 22-1996).
- La mesure de l'imperméabilité à l'eau liquide est réalisée par le test d'imperméabilité "test de Schmerber" (ISO Test Method 811-1981).
- La reprise d'humidité est mesurée par pesée du coupon avant et après humidification dynamique, et les valeurs obtenues exprimées en pourcentage en poids par rapport au poids du coupon sec.
- La mesure et le suivi du séchage sont effectués sur une balance Mettler instrumentée (acquisition automatique du poids toutes les minutes) sur laquelle le coupon circulaire de 8 cm de tissu est disposé (une seule face de l'échantillon étant présentée à l'air ambiant simulant ainsi des conditions de porter). Cette balance est disposée dans une salle conditionnée où règne une température de  $23^\circ\text{C}$  et une humidité relative de 50 %.
- Pour tester la durabilité du traitement, une machine de lavage domestique type NOVOTRONIC W 824 (Miele) a été utilisée pour un lavage en continu à  $50^\circ\text{C}$  pendant une durée de 8 heures.

◦ Résultats expérimentaux :

Les résultats montrent clairement que les articles textiles traités par la composition F selon l'invention conservent leurs performances en matière de déperlance et d'imperméabilité Schmerber après 8h de lavage à 50°C (qui correspond à des conditions de simulation d'une très intense sollicitation en abrasion en milieu humide à l'issue de laquelle la majorité des traitements classiques sont entièrement détruits).

Les articles textiles traités par la composition F présentent par ailleurs une reprise d'humidité (dans les conditions décrites ci-dessus) beaucoup plus faible que le témoin, et ceci avant et après passage en machine 8h à 50°C. Un niveau faible de reprise d'humidité est essentiel pour un confort amélioré car, dans des conditions d'humidification beaucoup plus douces que celle pratiquées ici évidemment, le « freezing effect » bien connu des pratiquants de sports de montagne sera d'autant plus intense que la quantité d'eau absorbée par le tissu sera élevée.

D'autre part, il est possible d'observer que les 2 surfaces textiles (tissu et tricot) présentent des vitesses de séchage beaucoup plus rapide après traitement par la composition F selon l'invention. Cette vitesse de séchage reste supérieure dans le cas des échantillons ayant subi un lavage de 8 heures à 50°C.

Surface Textile:	Traitement	Lavage	Spray-Test (%)	Schmerber (mm)	Absorption d'eau (%)	Durée de séchage (min)
Maille	-	-	0	0	200	139
Maille	F	-	100	135	97	83
Maille	F	8h-50°C	90	105	127	108
Tissu	-	-	0	0	199	101
Tissu	F	-	100	265	114	92
Tissu	F	8h-50°C	90	255	135	94

20 EXEMPLE 6 : Lavage avec détergent et Nettoyage à sec – Durabilité

1/ Formulation silicone liquide réticulable selon l'invention :

Elle présente la constitution suivante (les parties sont données en poids) :

- A : mélange de :

◦ résine MDT hydroxylée ayant 0,5 % d'OH en poids et constituée de 62 % en poids de motifs  $\text{CH}_3\text{SiO}_{3/2}$ , 24 % en poids de motifs  $(\text{CH}_3)_2\text{SiO}_{2/2}$  et 14 % en poids de motifs  $(\text{CH}_3)_3\text{SiO}_{1/2}$  : 47 parties ; et de

- résine MQ hydroxylée ayant 2 % d'OH en poids et constituée de 45 % en poids de motifs  $\text{SiO}_{4/2}$  et 55 % en poids de motifs  $(\text{CH}_3)_3 \text{SiO}_{1/2}$  : 7 parties ;
- B : mélange de :
  - tris(3-(trimethoxysilyl)propyl)isocyanurate : 7 parties
  - zirconate de n-propyle (Pr) de formule  $\text{Zr}(\text{Opr})_4$  : 20 parties
  - titanate de n-butyle (Bu) de formule  $\text{Ti}(\text{OBu})_4$  : 2 parties ; et de
  - silicate d'éthyle (Et) de formule  $\text{Si}(\text{OEt})_4$  : 4 parties ;
- C : mélange de :
  - résine MDT hydroxylée ayant 0,5 % d'OH en poids et constituée de 62 % en poids de motifs  $\text{CH}_3\text{SiO}_{3/2}$ , 24 % en poids de motifs  $(\text{CH}_3)_2\text{SiO}_{2/2}$  et 14 % en poids de motifs  $(\text{CH}_3)_3 \text{SiO}_{1/2}$  : 10 parties ; et de
  - gomme silicone (motif D) hydroxylée ayant de l'ordre de 0,01 % d'OH en poids et constituée à 100 % en poids de motifs  $(\text{CH}_3)_2\text{SiO}_{2/2}$  : 20 parties.

## 2) Tests de lavage détergent en machine domestique :

Les performances de Spray-Test (norme AATC 22-1996) ont été suivies au fil de cycles répétés de lavage en machine.

La machine à laver domestique utilisée est une machine CANDY AQUAMATIC 3 (40°C avec cycle d'essorage). La dose de détergent utilisée est de 4 g/litre soit environ 35 g par cycle. Les conditions de séchage qui ont été pratiquées sont de 3H à 23°C – 50% HR.

## 3) Tests de nettoyage à sec :

Les performances de Spray-Test (norme AATC 22-1996) ont été suivies au fil de cycles répétés de nettoyage à sec. Les mêmes caractéristiques ont été déterminées. Les essais ont été réalisés dans un pressing industriel à l'aide d'une machine BÖWE P 250 fonctionnant au perchloroéthylène.

La surface textile soumise à ce test est un tissu bistretch de 120 g/m<sup>2</sup> ayant environ 60 % d'élongation en chaîne et en trame.

## 4) Résultats expérimentaux :

Les deux tableaux de résultats ci-dessous montrent clairement que le traitement appliqué conserve de bonnes performances de déperlance après une série de lavages domestiques avec détergent ou une série de nettoyage à sec.

Nombre de Cycles de lavage :	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Notation en Spray Test (%)	100	100	100	100	90	90	90	70	70	70	70

Nombre de Cycles de nettoyage à sec :	0	1	2	3
Notation en Spray Test (%)	100	100	90	90

- Il doit être bien compris que l'invention définie par les revendications annexées
- 5 n'est pas limitée aux modes de réalisation particuliers indiqués dans la description ci-dessus, mais en englobe les variantes qui ne sortent ni du cadre ni de l'esprit de la présente invention.



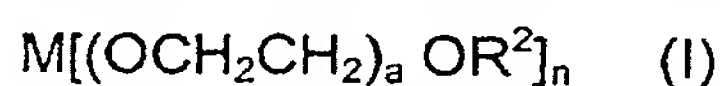
## REVENDICATIONS

1) Utilisation d'une formulation silicone liquide réticulable comprenant :

5 A – un système générateur de réseau silicone filmogène comprenant au moins une résine polyorganosiloxane (POS) présentant, par molécule, d'une part au moins deux motifs siloxyles différents choisis parmi ceux de types M, D, T, Q, l'un des motifs étant un motif T ou un motif Q et d'autre part au moins trois groupements hydrolysables/condensables de types OH et/ou OR<sup>1</sup> où R<sup>1</sup> est un radical alkyle linéaire ou ramifié en C<sub>1</sub> à C<sub>6</sub> ;

10 B – un système promoteur d'accrochage dudit réseau sur la surface du matériau textile consistant dans :

• soit B-1 au moins un alkoxyde métallique de formule générale :



dans laquelle :

- 15 - M est un métal choisi dans le groupe formé par : Ti, Zr, Ge, Si, Mn et Al ;  
 - n = valence de M ;  
 - les substituants R<sup>2</sup>, identiques ou différents, représentent chacun un radical alkyle, linéaire ou ramifié, en C<sub>1</sub> à C<sub>12</sub> ;  
 - a représente zéro, 1 ou 2 ;  
 20 - avec les conditions selon lesquelles, quand le symbole a représente zéro, le radical alkyle R<sup>2</sup> possède de 2 à 12 atomes de carbone, et quand le symbole a représente 1 ou 2, le radical alkyle R<sup>2</sup> possède de 1 à 4 atomes de carbone ;  
 - éventuellement, le métal M est relié à un ligand ;

25 • soit B-2 au moins un polyalkoxyde métallique découlant de l'hydrolyse partielle des alkoxydes monomères de formule (I) mentionnée supra dans laquelle le symbole R<sup>2</sup> a la signification précitée avec le symbole a représentant zéro ;

• soit une association de B-1 et B-2 ;

• soit B-3 une association de B-1 et/ou B-2 avec :

- 30 - B-3/1 au moins un organosilane éventuellement alcoxylé contenant, par molécule, au moins un groupe alcényle en C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>,  
 - et/ou B-3/2 au moins un composé organosilicié comprenant au moins un radical époxy, amino, uréido, isocyanato et/ou isocyanurate ;

C – un additif fonctionnel consistant dans :

35 • soit C-1 au moins un silane et/ou au moins un POS essentiellement linéaire et/ou au moins une résine POS, chacun de ces composés organosiliciques étant équipé, par

molécule, d'une part de fonction(s) d'accrochage (FA) capables de réagir avec A et/ou B ou capable de générer in situ des fonctions aptes à réagir avec A et/ou B et d'autre part de fonction(s) d'hydrophobie (FH), qui peuvent être identiques ou différentes des FA ;

- soit C-2 au moins un composé hydrocarboné comprenant au moins un groupe hydrocarboné linéaire ou ramifié, saturé ou insaturé, et éventuellement un ou plusieurs hétéroatome(s) autre que le Si et se présentant sous forme d'une structure monomère, oligomère ou polymère, le dit composé hydrocarboné étant équipé, par molécule, d'une part de fonction(s) d'accrochage (FA) capables de réagir avec A et/ou B ou capable de générer in situ des fonctions aptes à réagir avec A et/ou B et d'autre part de fonction(s) d'hydrophobie (FH) qui peuvent être identiques ou différentes des FA ;

- soit un mélange de C-1 et C-2 ;

D – éventuellement un système additif non réactif consistant dans : (i) au moins un solvant organique et/ou un composé organosilicié non réactif ; (2i) et/ou de l'eau;

avec la condition selon laquelle on engage (les parties sont données en poids) :

- pour 100 parties de constituant A,
- de 0,5 à 200 parties de constituant B,
- 1 à 1000 parties de constituant C, et
- de 0 à 10 000 parties de constituant D,

pour (i) enduire un matériau textile et/ou des fils, fibres et/ou filaments constitutifs du matériau textile, de manière que la formulation silicone réticule autour des fils, fibres et/ou filaments constitutifs du matériau textile et forme autour d'eux une gaine silicone réticulée, et (ii) conférer de manière durable à ce matériau textile déperlance et imperméabilité, sans affecter substantiellement la respirabilité intrinsèque du matériau textile.

25

2) Utilisation selon la revendication 1, pour conférer au matériau textile un effet perlant compris entre 80% et 100% selon la méthode Spray-Test AATC Test Method 22-1996.

30

3) Utilisation selon la revendication 1, pour conférer au matériau textile un effet perlant compris entre 80% et 100% selon la méthode Spray-Test AATC Test Method 22-1996, cet effet perlant étant maintenu à une valeur comprise entre 70 et 100% après 8 heures de lavage continu en machine à l'eau à 50 °C.

35

4) Utilisation selon la revendication 1 ou 2, pour conférer au matériau textile une imperméabilité à l'eau liquide correspondant à une colonne d'eau supérieure ou égale à

10 cm, de préférence à 15 cm, de manière plus préférée à 20 cm d'eau, telle que mesurée par le test Schmerber ISO Test Method 811-1981.

5) Utilisation selon la revendication 1 ou 2, pour conférer au matériau textile une  
 5 imperméabilité à l'eau liquide correspondant à une colonne d'eau supérieure ou égale à 10 cm, de préférence à 15 cm, de manière plus préférée à 20 cm d'eau, telle que mesurée par le test Schmerber ISO Test Method 811-1981, cette imperméabilité restant supérieure ou égale à 10 cm, de préférence à 15 cm, de manière plus préférée à 20 cm d'eau après 8 heures de lavage continu en machine à l'eau à 50 °C.

10

6) Utilisation selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, pour conférer en plus au matériau textile des propriétés de reprise d'eau réduites.

7) Utilisation selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, pour conférer en  
 15 plus au matériau textile des propriétés de séchage rapide.

8) Utilisation selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, dans laquelle le matériau textile est susceptible d'être employé à la réalisation d'un vêtement de sport.

20 9) Utilisation selon l'une quelconque des revendications 1 à 8, dans laquelle le radical  $R^1$  du constituant A est un radical alkyle linéaire ou ramifié en  $C_1$  à  $C_3$ .

10) Utilisation selon l'une quelconque des revendications 1 à 9, dans laquelle on engage comme constituant A un mélange A-3 :

25 - d'au moins une résine présentant, dans sa structure, au moins deux motifs siloxyles différents choisis parmi ceux de formule  $(R^3)_3SiO_{0,5}$  (motif M),  $(R^3)_2SiO$  (motif D) et  $R^3SiO_{1,5}$  (motif T), l'un au moins de ces motifs étant un motif T, les groupes OH et/ou  $OR^1$  pouvant être portées par les motifs M, D et/ou T et la teneur pondérale en groupes OH et/ou  $OR^1$  étant comprise entre 0,2 et 10 % en poids, et

30 - d'au moins une autre résine présentant, dans sa structure, au moins deux motifs siloxyles différents choisis parmi ceux de formule  $(R^3)_3SiO_{0,5}$  (motif M),  $(R^3)_2SiO$  (motif D) et  $R^3SiO_{1,5}$  (motif T) et  $SiO_2$  (motif Q), l'un au moins de ces motifs étant un motif Q, les groupes OH et/ou  $OR^1$  pouvant être portées par les motifs M, D et/ou T et la teneur pondérale en groupes OH et/ou  $OR^1$  étant comprise entre 0,2 et 10 % en poids,

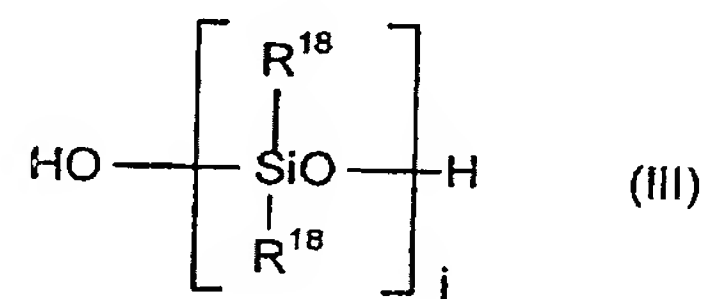
35 - les radicaux  $R^3$  présents dans ces résines étant identiques ou différents et étant choisis parmi les radicaux alkyles linéaires ou ramifiés en  $C_1$  -  $C_6$ , les radicaux alcényles en  $C_2$  -  $C_4$ , phényle, trifluoro-3,3,3 propyle.

11) Utilisation selon l'une quelconque des revendications 1 à 10, dans laquelle on engage un constituant B-1 comprenant un titanate d'alkyle, un zirconate d'alkyle, un silicate d'alkyle ou un mélange d'au moins deux d'entre eux, et/ou comme constituant B-2 un polytitanate B-2 provenant de l'hydrolyse partielle de titanate d'isopropyle, de butyle ou d'éthyl-2 hexyle, un polyzirconate B-2 provenant de l'hydrolyse partielle de zirconate de propyle et de butyle, un polysilicate B-2 provenant de l'hydrolyse partielle de silicate d'éthyle et d'isopropyle ou un mélange d'au moins deux d'entre eux.

12) Utilisation selon la revendication 11, dans laquelle le constituant B-1 comprend un composé choisi parmi le titanate d'éthyle, le titanate de propyle, le titanate d'isopropyle, le titanate de butyle, le titanate d'éthyl-2 hexyle, le titanate d'octyle, le titanate de décyle, le titanate de dodécyle, le titanate de  $\beta$ -méthoxyéthyle, le titanate de  $\beta$ -éthoxyéthyle, le titanate de  $\beta$ -propoxyéthyle, le titanate de formule  $\text{Ti}[(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_2\text{OCH}_3]_4$ , le zirconate de propyle, le zirconate de butyle, silicate de méthyle, le silicate d'éthyle, le silicate d'isopropyle, le silicate de n-propyle, et mélange d'au moins deux d'entre eux.

13) Utilisation selon l'une quelconque des revendications 1 à 12, dans laquelle on engage un constituant C-1 comprenant :

(i) un diorganopolysiloxane essentiellement linéaire comprenant un groupement hydroxyle à chaque extrémité de chaîne, de formule :



dans laquelle :

+ les substituants  $\text{R}^{18}$ , identiques ou différents, représentent chacun un radical monovalent hydrocarboné saturé ou non en  $\text{C}_1$  à  $\text{C}_{13}$ , substitué ou non substitué, aliphatique, cyclanique ou aromatique ;

+ j a une valeur suffisante pour conférer au diorganopolysiloxane de formule (III) une viscosité dynamique à  $25^\circ\text{C}$  allant de 50 à 10.000.000 mPa.s ;

(ii) une résine POS hydroxylée comprenant dans sa structure des motifs siloxyles T et éventuellement M et/ou éventuellement D;

(iii) une résine POS hydroxylée susceptible d'être obtenue:

→ par hydrolyse d'un alkoxysilane S substitué par des FH ;

→ par homocondensation des silanes S hydrolysés ;



→ et par entraînement à la vapeur des hydrolysats dérivant des FH ;

(iv) un mélange d'au moins deux des composés (i), (ii) et (iii).

14) Utilisation selon la revendications 13, dans laquelle on engage une résine  
5 MDT hydroxylée ayant une teneur pondérale en groupe OH comprise entre 0,2 et 10% en poids.

15) Utilisation selon l'une quelconque des revendications 1 à 14, dans laquelle on engage un alcool fluoré comme constituant C-2.

10

16) Utilisation selon la revendication 15, dans laquelle il s'agit d'un alcool perfluoré de formule :



où  $R^{19}$  représente un radical aliphatique, linéaire ou ramifié, ayant de 2 à 20 atomes de  
15 carbone, lesdits atomes de carbone étant substitués par au moins un atome de fluor et éventuellement par au moins un ou atome d'hydrogène.

17) Utilisation selon la revendication 16, dans laquelle il s'agit d'un alcool perfluoré de formule  $R^F-(CH_2)_m-OH$  où  $R^F$  représente le groupe  $-C_sF_{2s}-CF_3$  avec s égal à  
20 ou différent de zéro ou le groupe  $C_sF_{2s}H$  avec s égal à ou supérieur à 1, et m est un nombre allant de 0 à 10.

18) Utilisation selon l'une quelconque des revendications 1 à 17, dans laquelle la formulation silicone liquide comprend en outre un catalyseur de polycondensation.

25

19) Utilisation selon l'une quelconque des revendications 1 à 18, dans laquelle la formulation silicone liquide comprend en outre une charge.

20) Utilisation selon l'une quelconque des revendications 1 à 19, dans laquelle la  
30 formulation silicone liquide est préparée sous forme concentrée, puis est diluée au moment de son emploi avec un diluant organique, un solvant organique ou de l'eau à raison de 1 à 30 parties en poids de formulation pour 100 parties en poids de solvant, diluant ou eau.

21) Utilisation selon l'une quelconque des revendications 1 à 20, pour l'application de la composition directement sur les articles textiles comprenant au moins une surface textile.

- 5      22) Utilisation selon l'une quelconque des revendications 1 à 21, pour l'application de la composition sur les fils, fibres et/ou filaments pendant le processus d'élaboration du matériau textile.



26 bis, rue de Saint Pétersbourg - 75800 Paris Cedex 08

Pour vous informer : INPI DIRECT

N° Indigo 0 825 83 85 87

0,15 € TTC/mn

Télécopie : 33 (0)1 53 04 52 65

**BREVET D'INVENTION****CERTIFICAT D'UTILITÉ**

Code de la propriété intellectuelle - Livre VI



N° 11235\*03

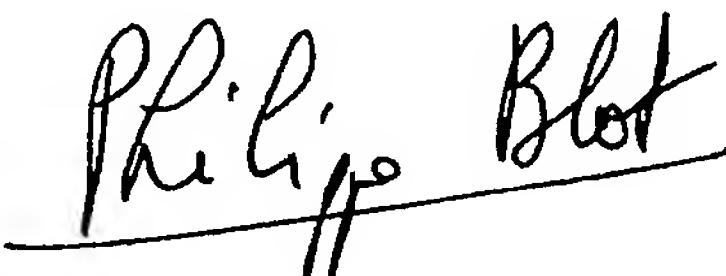
**DÉSIGNATION D'INVENTEUR(S)** Page N° 1... / 1...

(À fournir dans le cas où les demandeurs et les inventeurs ne sont pas les mêmes personnes)



Cet imprimé est à remplir lisiblement à l'encre noire

09 113 @ W / 210103

<b>Vos références pour ce dossier (facultatif)</b>		BFF 03P0466
<b>N° D'ENREGISTREMENT NATIONAL</b>		04 00548
<b>TITRE DE L'INVENTION (200 caractères ou espaces maximum)</b>  Utilisation d'une formulation silicone pour la fonctionnalisation durable des textiles pour les vêtements de sport		
<b>LE(S) DEMANDEUR(S) :</b>  RHODIA CHIMIE		
<b>DESIGNE(NT) EN TANT QU'INVENTEUR(S) :</b>		
<b>1</b> Nom		DERUELLE
Prénoms		Martial
Adresse	Rue	12 Lotissement Marie Thelisson Chemin de la Civaude
	Code postal et ville	619440 MORNANT - FRANCE
Société d'appartenance (facultatif)		
<b>2</b> Nom		GIRAUD
Prénoms		Yves
Adresse	Rue	11, rue du Brulet
	Code postal et ville	619110 SAINT FOY LES LYON - FRANCE
Société d'appartenance (facultatif)		
<b>3</b> Nom		
Prénoms		
Adresse	Rue	
	Code postal et ville	
Société d'appartenance (facultatif)		
S'il y a plus de trois inventeurs, utilisez plusieurs formulaires. Indiquez en haut à droite le N° de la page suivi du nombre de pages.		
<b>DATE ET SIGNATURE(S) DU (DES) DEMANDEUR(S) OU DU MANDATAIRE (Nom et qualité du signataire)</b>  7 juillet 2004 Philippe BLOT N° 98-0404  		

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**



**IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE**

In re Patent Application of	)	<b>MAIL STOP PCT</b>
	)	
Martial Deruelle et al.	)	Group Art Unit:
	)	
Application No.: 10/586,740	)	Examiner:
	)	
Filed: national phase of PCT/FR2005/000147	)	Confirmation No.: 6000
filed January 21, 2005	)	
	)	
For: USE OF A SILICONE FORMULATION	)	
FOR THE DURABLE	)	
FUNCTIONALISATION OF TEXTILES	)	
FOR SPORTS CLOTHING	)	

**STATEMENT IN COMPLIANCE WITH 37 C.F.R. § 1.57(a)**

Commissioner for Patents  
P.O. Box 1450  
Alexandria, VA 22313-1450

Sir:

Together with the accompanying certified copy of FR 04 00548 and verified English translation thereof, the following remarks are offered:

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

**REMARKS**

In the Preliminary Amendment submitted July 21, 2006, applicants amended the specification and claims to insert missing structural formulas which were inadvertently omitted in a number of locations in the PCT application. These structures are all contained in the priority application, FR 04 00548 of January 21, 2004. The priority of FR 04 00548 was claimed in the international phase and again claimed in applicants' Application Data Sheet and Preliminary Amendment submitted on July 21, 2006 upon commencement of the U.S. national stage. Applicants are filing herewith a certified copy of priority application FR 04 00548 together with a verified English translation thereof and point out below the support for the amendments set forth in the Preliminary Amendment which is to be found in FR 04 00548 and its English translation:

<u>Preliminary Amendment in Present Appln.</u>	<u>FR 04 00548</u>	<u>Translation of FR 04 00548</u>
(1) replacing paragraph on page 12, lines 8-23 with new paragraph - - formula <b>X</b> is replaced with formula (B-3/1)	(1) page 10, lines 6-21	(1) paragraph beginning on page 12, line 10 and ending on page 13, line 1
(2) replacing paragraph beginning on page 13, line 1 and ending on page 14, line 13 with new paragraph - - first formula <b>X</b> is replaced with formula (B-3/2-a) and second formula <b>X</b> is replaced with a specific formula	(2) page 10, line 24 to page 12, line 7	(2) paragraph beginning on page 13, line 4 and ending on page 14, line 20
(3) replacing paragraph beginning on page 16, line 11 and ending on page 17, line 10 with new paragraph - - formula <b>X</b> is replaced with formula (III)	(3) page 13, line 23 to page 14, line 19	(3) paragraph beginning on page 16, line 18 and ending on page 17, line 24
(4) replacing paragraph beginning on page 18, line 16 and ending on page 19, line 14 with new paragraph -- formula <b>X</b> is replaced with formula (VI)	(4) page 15, line 16 to page 16, line 11	(4) paragraph beginning on page 19, line 4 and ending on page 20, line 7

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**



Preliminary Amendment in Present Appln.  
(5) new Claim 39, which is a corrected  
version of Claim 13 of the PCT application

FR 04 00548  
(5) Claim 13

Translation of FR 04 00548  
(5) Claim 13

In light of the foregoing, it is apparent that the amendments set forth in the Preliminary Amendment submitted July 21, 2006 are properly based on the priority application and that applicants have complied with all of the provisions of 37 C.F.R. § 1.57(a), including supplying a copy of the prior filed application and an English translation thereof.

Respectfully submitted,

BUCHANAN INGERSOLL & ROONEY PC

Date: January 25, 2007

By: Mary Katherine Baumeister  
Mary Katherine Baumeister  
Registration No. 26254

P.O. Box 1404  
Alexandria, VA 22313-1404  
703 836 6620

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

# C E R T I F I C A T E

IN THE MATTER OF  
International Application  
N° PCT/FR2005/000147  
of January 21, 2005  
and IN THE MATTER OF  
a Patent Application in USA

I, Alain COLOMBET, of Cabinet LAVOIX, 2, place d'Estienne d'Orves –  
75009 PARIS (France), do hereby declare that I am conversant with the  
English and French languages and I am a competent translator thereof and  
That, to the best of my knowledge and belief, the following is a true and correct  
Translation into the English language of the certified copy of French Patent  
Application n°0400548 filed on January 21, 2004 and of the official certificate  
attached thereto.

Signed this 31th day of July 2006.

  
—Alain COLOMBET

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

1<sup>st</sup> Filing

REPUBLIC OF FRANCE

NATIONAL INSTITUTE FOR INDUSTRIAL PROPERTY

**PATENT**

UTILITY MODEL - CERTIFICATE OF ADDITION

**OFFICIAL COPY**

The Director General of the National Institute for Industrial Property certifies that the document appended hereto is a certified true copy of an application for an industrial property right lodged with the Institute.

Enacted in Paris,  
3 July 2006

For the Director General of the  
National Institute for Industrial Property  
Head of Patents Division

Martine PLANCHE



**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

INPI 26b rue de Saint Pétersburg  
75800 Paris Cedex 08  
Tel. 0 825 83 85 87 Fax.:33 (1) 42 94 86 54

**PATENT  
UTILITY MODEL  
REQUEST FOR GRANT 1/2**

DATE ON WHICH DOCUMENTS SUBMITTED: 21 Jan 2004

PLACE: 69 INPI LYON

NATIONAL REGISTRATION NO. ATTRIBUTED BY INPI: 0400548

FILING DATE ATTRIBUTED BY INPI: 21 Jan 2004

**1. NAME AND ADDRESS OF THE APPLICANT OR AGENT TO WHOM  
CORRESPONDENCE SHOULD BE ADDRESSED**

CABINET LAVOIX  
2 Place d'Estienne d'Orves  
75441 PARIS CEDEX 09

**Your Reference:**

AC/DL BFF 03P0466 (R 04007)

**Confirmation of filing by fax:**

**2. NATURE OF THE APPLICATION**

**Mark one of the following 4 boxes**

Patent Application ☒  
Utility model application  
Divisional application  
Transformation of a European patent application

**3. TITLE OF THE INVENTION (maximum 200 characters)**

Use of a silicone formulation for the durable functionalisation of textiles for sports clothing

**4. PRIORITY DECLARATION OR REQUEST TO BENEFIT FROM  
THE DATE OF FILING OF A PRIOR FRENCH APPLICATION**

**5. APPLICANT**

☒ Corporate body

Name or company name

RHODIA CHIMIE

Christian names

Legal form

SIREN No.

APE-NAF Code

Address

Road

26 Quai Alphonse Le Gallo

Postal code and town

92512 BOULOGNE-BILLANCOURT

Country:

FRANCE

Nationality:

French

Telephone No. (optional)

Fax No. (optional)

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

**PATENT  
UTILITY MODEL  
REQUEST FOR GRANT 2/2**

DATE ON WHICH DOCUMENTS SUBMITTED: 21 Jan 2004

PLACE: 69 INPI LYON

NATIONAL REGISTRATION NO. ATTRIBUTED BY INPI: 0400548

**6. AGENT**

Surname

Christian name

Agency or company

CABINET LAVOIX

Permanent and/or contractual authorisation No.

Address

Road

2 Place d'Estienne d'Orves

Postal code and town

75441 PARIS CEDEX 09

FRANCE

Telephone No. (*optional*)

01 53 20 14 20

Fax No. (*optional*)

E-mail address (*optional*)

**7. INVENTOR(S)**

**The inventors are by definition  
individuals**

The inventors are the Applicants

Yes

x

No

Fill out the Designation of  
Inventor sheet

**8. SEARCH REPORT**

**Only for patent applications  
(including divisions and amendments)**

Immediate

x

or deferred

Staggered payment of fee

**9. REDUCTION IN FEES**

**10. Sequences of nucleotides and/or amino acids**

Tick this box if the  
description contains a list of  
sequences

The electronic data medium is attached

The statement of conformity of the paper list of sequences with the electronic data  
medium is attached

**If you use the "Contd." Form, indicate the number of attached pages**

**11. SIGNATURE OF THE APPLICANT OR AGENT**

(Name and capacity of signatory)

CABINET LAVOIX

Agent: Alain COLOMBET

CPI No. 95\_0306

**STAMP OF THE PREFECTURE OR INPI**

[signed] F FAVRE

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**



**FR0400548**

USE OF A SILICONE FORMULATION FOR THE DURABLE FUNCTIONALISATION  
OF TEXTILES FOR SPORTS CLOTHING

The area of the present invention is that of crosslinkable liquid silicone formulations capable of being used to form a coating which allows durable functionalities to be imparted to a large number of textile materials, in particular those used in the area of sports clothing ("sportswear").

Numerous treatments are applied to the textile materials, they impart to them additional functionalities such as, in particular, softness, hydrophilicity, hydrophobicity, oleophobicity. Said treatments often consist in the depositing on the textile surface of polymers, mainly of the silicone type. For softness, these are long polydimethylsiloxane oils (or even polyorganosiloxane gums. For hydrophilicity, they are aminated silicone oils or silicone oils with polyether groups. Organosilicic or fluorinated purely organic compounds are incorporated when it is sought to confer oleophobicity.

For certain applications, for example water-proofing of clothing, one of the characteristics sought is the permanency of the treatment. It is observed in practice that the numerous current formulations do not permit satisfactory durabilities to be achieved.

As regards textiles used for sportswear, the main characteristics required are as follows: comfort, respirability, water repellency and a certain degree of impermeability:

- Comfort is conferred mainly by the nature and the type of textile used. In addition, these textiles can be endowed with properties of resilience.
- Respirability is provided mainly by the structure of the textile, in particular its open porosity. It is to be noted that the use of a waterproof-breathable (rainproof and breathing) membrane reduces to a considerable extent the intrinsic respirability of the

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

textile and no longer permits the release of heat and water in the case of moderate or high to very high activity (which is the case during the practice of a sport).

- Water repellancy is a characteristic of the surface of the textile. It corresponds to the fact that under moderate sprinkling (representative of light rain) the water does not stick to the textile, which consequently stays more or less dry.
- Impermeability to liquid water is more a "mass-type" characteristic of the textile in the sense that the water has to invade and pass through the porosity of the textile surface. The number and the size of the pores are to be taken into consideration, and also the treatment of the surface of said pores (surface of the woven or knitted fibres). The impermeability is measured by the pressure that has to be applied in order to compel the water to pass through the textile. The word "impermeable" is usually used as soon as the critical water pressure is equivalent to that of a metre of water. In practice, such a protection is useful in only 10 % of the situations (very heavy rain, sustained contact with wet surfaces, etc.). It is instructive to bear in mind that a pressure approximately 10 cm of water is equivalent to that exerted by a wind of 140 km/h.

Imparting the whole of said functions to a textile material is already a technical feat in itself. Combining water repellency and impermeability with respirability is in particular notoriously difficult.

Imparting durable functions to the textile material is an additional technical difficulty. It is known (cf. patent DE-A-2 822 393) that, in order to improve the anchorage, it is desirable to provide covalent chemical bonds between the support and the compound which it is desired to deposit on the textile surface. However, given the nature and the diversity of the polymers used to manufacture textile materials, said option is not always possible, and when it is, it remains specific to a certain type of textile support material.

The obtaining of textiles possessing the above-mentioned properties for sportswear in a durable manner, in particular very good respirability combined with strong water repellency and an impermeability corresponding to several tens of centimetres of water, may prove very

**THIS PAGE BLANK (USFTO)**

attractive to the sportswear market. The obtaining of such clothing capable of rapid drying would be an additional plus. Emphasis will also be placed on the fact that for this type of application, the persistence of the properties in conditions of humid abrasion, and more particularly during washing, is paramount.

The aim of the present invention is therefore to supply a treatment that confers durable functionalities on textile materials and in particular functionalities adapted to the field of sportswear.

It has the aim in particular of supplying a treatment for conferring on the textile material in a durable manner very good respirability and/or strong water repellency and/or strong impermeability, preferably an impermeability corresponding to at least 10 cm of water, better still to several tens of centimetres of water.

It has the aim more particularly of supplying a treatment for conferring on the textile material in a durable manner a strong water repellency and a strong impermeability (preferably an impermeability corresponding to at least 10 cm of water, better still to several tens of centimetres of water), without jeopardising in a substantial manner the respirability properties intrinsic to the textile material.

Another aim of the invention is to supply a treatment for conferring additionally on the textile, in a durable manner, capacities for rapid drying and/or a reduced water absorption (moisture regain).

Another aim of the invention is to supply a treatment for conferring on the textile such properties that persist in conditions of humid abrasion and more particularly during washing.

Another aim of the invention is therefore to supply a process for producing textile materials and articles incorporating them, for example clothing having durable waterproof-breathable properties and exhibiting in particular a pronounced resistance to washing and more generally to the constraints of use.



**THIS PAGE BLANK (USFTO)**

These aims, among others, are achieved by the present invention, which relates to the use of at least one crosslinkable liquid silicone formulation as the base coat of a textile material preferably intended for the production of a sports garment:

- in order to provide, by crosslinking around the threads, fibres and/or filaments making up the textile material, a broad cover for protection of the textile material, which protection is not very dependent of the nature of said material by virtue of the fact that it requires few if any anchorage points;
- in order to provide, by making a chemically crosslinking silicone sheath, a durable protection of the textile material by conferring on it an excellent resistance to the attacks encountered during use; the expression "durable protection" is taken to mean protection on the one hand against constraints imposed by textile processes, such as, in particular, heat and heat-setting treatments, dyeing treatments, and on the other against the attacks undergone during the life of the textile material (for example, a garment) such as, in particular, abrasion during wear, washings in aqueous detergent medium, dry cleaning in solvent medium;
- in order to confer on the textile material, by imparting one or more hydrophobicity functionalities, respirability, water repellency and impermeability (preferably impermeability corresponding to at least 10 cm of water, better still to several tens of centimetres of water), with in addition optionally an advantageous capacity for rapid drying; and
- in order, by reason of the special nature of the constituents of the formulation, to perform the operations for depositing of the liquid formulation or its constituents, and its crosslinking, at any moment of the processes for manufacture and/or renovation and/or maintenance of the textile material.

The present invention also relates to the use of a crosslinkable liquid silicone formulation comprising one or more hydrophobicity functionalities in order (i) to coat a textile material capable of being used for the production of a sports garment and/or threads, fibres and/or filaments making up said textile material, the silicone formulation crosslinking around the threads, fibres and/or filaments making up the textile material and forming a crosslinked

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

silicone sheath around the same and (ii) durably imparting water repellency and impermeability to said textile material, preferably without substantially affecting the intrinsic respirability of the textile material.

The durability of the treatment and of the above-mentioned properties is paramount. The durability can be evaluated in a context including the washing of the textile material. Tests conducted by the applicant in drastic washing conditions have demonstrated the remarkable effectiveness of the silicone treatment, correlated with a persistence of the properties. Said durability can be measured by comparing the results for the treated textile material before and after said material has undergone an intensive washing protocol, for example that described in Example 4 (continuous washing with water at 50 °C, for 8 hours), the material being wrung and dried before undergoing the test protocol or protocols on the properties.

The beading effect (property of water repellence) can be measured by the "Spray test" method, AATC Test Method 22-1996; said method is described in the examples and can consist in a visual evaluation of the wet appearance of the specimen; the test consists in sprinkling the specimen of the textile article with a given volume of water; the appearance of the specimen is then evaluated visually and optionally compared with a standard; a mark from 0 to 100 % is awarded as a function of the quantity of water absorbed; for 0 %, the specimen is completely wet, for 100 % the specimen is completely dry. It is also possible to weigh the specimen in order to measure the quantity of water absorbed. According to the invention, the beading effect corresponds preferably to a mark of at least 80 %, in more preferred manner at least 90, better of 100 % (80-100 % range). By durability of the beading effect is meant that, preferably, after the washing treatment the mark remains between 70 and 100 %, preferably between 80 and 100 %.

The impermeability to liquid water can be measured by the Schmerber test (ISO Test Method 811-1981), which consists in applying a water pressure to the textile by means of a water column and in measuring the minimum height which it is necessary to achieve in order that the water passes through the textile. According to the invention, the impermeability aimed at is preferably greater than or equal to 10 cm of water column according to this test, and in

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**



more preferred manner greater than or equal to 15 cm, better still to 20 cm. By durability of said property of impermeability is meant that, after the washing treatment described, the impermeability is not substantially affected and remains greater than or equal to 10, 15 or 20 cm of water column.

The measurement of the durability of the properties of water repellency and impermeability makes it possible to evaluate the durability of the silicone treatment according to the invention. The other properties conferred by the combination between the textile, its constituent threads, fibres or filaments, and the silicone treatment also profit from said durability.

By "intrinsic" respirability is meant the respirability of the textile material in the absence of treatment. The present invention makes it possible to produce a textile material having the above-mentioned properties of water repellency and impermeability without substantial jeopardising of the intrinsic respirability. By "substantial" is meant that the respirability of the material treated represents at least 90 % of the intrinsic respirability. (ASTM standard E 96 B – Diffusion of water vapour)

With advantage also, the treatment makes it possible to limit the absorption of water or moisture gain (weight of water absorbed) of the textile treated and/or to impart to it a capacity for rapid drying, in a durable manner. The water absorption of a textile material and its drying rate can be measured by weighing of a remnant of said textile material before and after dynamic humidification, and the values obtained expressed in per cent by weight compared with the weight of the dry remnant. The low level of water absorption observed makes it possible to limit the "freezing effect", namely the sensation of cold resulting from the heat exchanges in contact with a wet garment. Said properties can be evaluated in the following manner: fabric remnants for testing, weighed beforehand in the dry state, are subjected to a dynamic humidification phase (arranged in a bottle filled with water and subjected to intense stirring for a period of one hour; more precise conditions are given in Example 5), the remnants are then weighed (a comparison of the weights before and after humidification gives an indication of the water absorption), dried on the balance in a conditioned room under

**THIS PAGE BLANK (USFTO)**

temperature of 23 °C and relative humidity of 50 %, and the trend in their weight enables their drying capacity to be evaluated. The values observed will depend on the nature of the textile material. It can be stated, however, that the treatment is aimed at limiting the water absorption so that the weight of the remnant of treated textile material remains at least 50 %, preferably at least 60 or 70 % less than the weight of the non-treated reference remnant.

The uses according to the invention are preferably aimed at providing the textile material in a durable manner with the three properties that are respirability, water repellency and impermeability, preferably combined in addition with a durable low water absorption capacity (thus conferring wearing comfort by limiting the thermal losses due to the evaporation of water) and a durable rapid drying.

In the present memorandum, the expression "textile material" designates on the one hand the threads, fibres and/or filaments of synthetic and/or natural materials that are employed for the manufacture of textile articles, and on the other the textile articles made from said threads, fibres and/or filaments, comprising at least one textile surface and consisting for example in woven, non-woven and/or knitted articles, said "made textile articles" encompassing both fabrics and garments, for example jackets and trousers.

Thus, owing to the use of said formulation, the durable fixing of a functional siloxane network to the textile surface is carried out, and the treatment thus provided makes it possible to obtain successfully the various advantageous properties mentioned above. It has also been observed that in certain cases the treatment thus provided not only in no way prevents the subsequent dyeing of the textile material, but can also create an effect of improvement in the fastness of the colours to washing.

According to a preferred characteristic of the invention, the crosslinkable liquid silicone formulation used as a base coat for textile material comprises:

A – a system for generating a film-forming silicone network containing at least one polyorganosiloxane (POS) resin exhibiting, per molecule, on the one hand at least two

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

different siloxyl units chosen from those of types M, D, T, Q, one of the units being a T unit or a Q unit, and on the other at least three hydrolysable/condensable groups of types OH and/or OR<sup>1</sup> where R<sup>1</sup> is a C<sub>1</sub> to C<sub>6</sub>, preferably C<sub>1</sub> to C<sub>3</sub>, linear or branched alkyl radical;

B – a system promoting anchorage of said network to the surface of the textile material, consisting of

- either B-1 at least one metallic alkoxide with the general formula:



in which:

- M is a metal chosen from the group formed by: Ti, Zr, Ge, Si, Mn and Al;
- n = valency of M;
- the substituents R<sup>2</sup>, identical or different, each represent a C<sub>1</sub> to C<sub>12</sub> linear or branched alkyl radical;
- a represents 0, 1 or 2;
- with the conditions according to which, when the symbol a = 0, the alkyl radical R<sup>2</sup> possesses from 2 to 12 carbon atoms, and when the symbol a is 1 or 2, the alkyl radical R<sup>2</sup> possesses from 1 to 4 carbon atoms;
- optionally, the metal M is linked to one or more ligands, for example those obtained by means more particularly of β-diketones, β-ketoesters and malonic esters (for example acetylacetone) or triethanolamine;
- or B-2 at least one metallic polyalkoxide resulting from the partial hydrolysis of the monomeric alkoxides of formula (I) mentioned above, in which the symbol R<sup>2</sup> has the aforementioned meaning with a = 0;
- or a combination of B-1 and B-2;
- or B-3 a combination of B-1 and/or B-2 with:
  - B-3/1 at least one optionally alkoxyated organosilane containing, per molecule, at least one C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub> alkenyl group,
  - and/or B-3/2 at least one organosilicic compound containing at least one epoxy, amino, ureido, isocynato and/or isocyanurate radical;

C – a functional additive consisting of:

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**



- either C-1 at least one silane and/or at least one essentially linear POS and/or at least one POS resin, each of said organosilicic compounds being equipped, per molecule, on the one hand with anchorage function(s) (AF) capable of reacting with A and/or B or capable of generating in situ functions capable of reacting with A and/or B and on the other with hydrophobicity function(s) (HF) which can be identical to or different from the AF;
- or C-2 at least one hydrocarbon compound containing at least one linear or branched, saturated or unsaturated hydrocarbon group and optionally one or more heteroatom(s) other than Si (for example an oxygen, fluorine or nitrogen atom) and present in the form of a monomeric, oligomeric (linear, cyclic or branched) or polymeric (linear, cyclic or branched) structure, said hydrocarbon compound being equipped, per molecule, on the one hand with anchorage function(s) (AF) capable of reacting with A and/or B or capable of generating in situ functions capable of reacting with A and/or B and on the other with hydrophobicity function(s) (HF) which can be identical to or different from the AF;
- or a mixture of C-1 and C-2;

D – optionally a non-reactive additive system consisting of: (i) at least one organic solvent/diluent and/or a non-reactive organosilicic compound; (ii) and/or water in the case of the employment of a liquid silicone formulation as an emulsion or as an aqueous dispersion, and

E – optionally at least one auxiliary agent other than D known to the person skilled in the art, which is chosen, when it is needed, as a function of the applications in which the textile materials treated according to the invention are employed;

with the condition that is entered into (the parts are given by weight):

- for 100 parts of constituent A,
- from 0.5 to 200, preferably from 0.5 to 100 and in a more preferred manner from 1 to 70 parts of constituent B,
- 1 to 1, 000, preferably 1 to 300 parts of constituent C,
- from 0 to 10, 000, preferably from 0 to 5, 000 parts of constituent D and
- from 0 to 100 parts of constituent E.

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

The constituents A, usable separately or as a mixture, are conventional film-forming resins, among which there can be mentioned:

A-1: at least one organosilicic resin prepared by co-hydrolysis and co-condensation of chlorosilanes chosen from the group composed of those with the formulas  $(R^3)_3SiCl$ ,  $(R^3)_2Si(Cl)_2$ ,  $R^3Si(Cl)_3$ ,  $Si(Cl)_4$ . Said resins are branched organopolysiloxane oligomers or polymers that are well known and commercially available. They exhibit, in their structure, at least two different siloxyl units chosen from those of formula  $(R^3)_3SiO_{0.5}$  (unit M),  $(R^3)_2SiO$  (unit D),  $R^3SiO_{1.5}$  (unit T) and  $SiO_2$  (unit Q), at least one of said units being a T or Q unit. The  $R^3$  radicals are distributed in such a way that the resins contain roughly from 0.8 to 1.8  $R^3$  radicals per atom of silicon. In addition, said resins are not fully condensed and they still possess approximately from 0.001 to 1.5 OH group and/or  $OR^1$  alkoxyl per atom of silicon;

the  $R^3$  radicals are identical or different and are chosen from  $C_1 - C_6$  linear or branched alkyl radicals,  $C_2 - C_4$  alkenyl radicals, phenyl, trifluoro-3,3,3-propyl. There can be mentioned as alkyl  $R^3$  radicals, for example, methyl, ethyl, isopropyl, tertiary-butyl and n-hexyl radicals;

as examples of branched organopolysiloxane oligomers and polymers there can be mentioned the MQ resins, the MDQ resins, the TD resins and the MDT resins, the OH and/or  $OR^1$  groups being able to be borne by the M, D and/or T units, the content by weight of OH and/or  $OR^1$  groups lying between 0.2 and 10 wt %;

A-2: at least one mixed resin prepared by co-condensation of the organosilicic resins A-1 mentioned above with conventional organic polymers such as: polyester and alkyd resins modified or not by fatty acids such as oleic, linoleic, ricinoleic acid or esters of fatty acids and aliphatic polyols such as castor oil, tallow; epoxy resins modified or not by fatty acids; phenolic, acrylic, melamine-formaldehyde resins; polyamides; polyimides; polyamides-imides; polyureas; polyurethanes; polyethers; polycarbonates; polyphenols.

As specific examples of A constituents which are preferred, mention can be made of the mixtures A-3:

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

- of at least one resin of type A-1 (resin A-1/1) exhibiting, in its structure, at least two different siloxyl units chosen from those of formula  $(R^3)_3SiO_{0.5}$  (unit M),  $(R^3)_2SiO$  (unit D) and  $R^3SiO_{1.5}$  (unit T), at least one of said units being a T unit, the OH and/or  $OR^1$  groups being able to be borne by the M, D and/or T units and the content by weight of OH and/or  $OR^1$  groups lying between 0.2 and 10 wt %, and
- of at least one other resin of type A-1 (resin A-1/2) exhibiting in its structure at least two different siloxyl units chosen from those of formula  $(R^3)_3SiO_{0.5}$  (unit M),  $(R^3)_2SiO$  (unit D) and  $R^3SiO_{1.5}$  (unit T) and  $SiO_2$  (unit Q), at least one of said units being a Q unit, the OH and/or  $OR^1$  groups being able to be borne by the M, D and/or T units and the content by weight of OH and/or  $OR^1$  groups lying between 0.2 and 10 wt %.

As specific examples of A constituents that are well suited, there can be mentioned the mixtures A-3:

- of at least one hydroxylated MDT resin having a content by weight of OH group of between 0.2 and 10 wt %, and
- at least one hydroxylated MQ resin having a content by weight of OH group of between 0.2 and 10 wt %.

In the A-3 mixtures, the respective proportions of the constituents are not critical and can vary within wide proportions. Said mixtures contain for example from 60 to 90 wt % of resin(s) A-1/1 and from 40 to 10 wt % of resin(s) A-1/2.

As regards the B-1 constituents, there can be mentioned, as examples of symbols  $R^2$  in the organic derivatives of the metal M of formula (I), methyl, ethyl, propyl, isopropyl, butyl, isobutyl, hexyl, ethyl-2-hexyl, octyl, decyl and dodecyl radicals.

As specific examples of B-1 constituents that are preferred, there can be mentioned: alkyl titanates such as ethyl titanate, propyl titanate, isopropyl titanate, butyl titanate, ethyl-2-hexyl titanate, octyl titanate, decyl titanate, dodecyl titanate,  $\beta$ -methoxyethyl titanate,  $\beta$ -ethoxyethyl titanate,  $\beta$ -propoxyethyl titanate, titanate with the formula  $Ti[(OCH_2CH_2)_2OCH_3]_4$  or mixture of at least two of them; alkyl zirconates such as propyl zirconate, butyl zirconate or

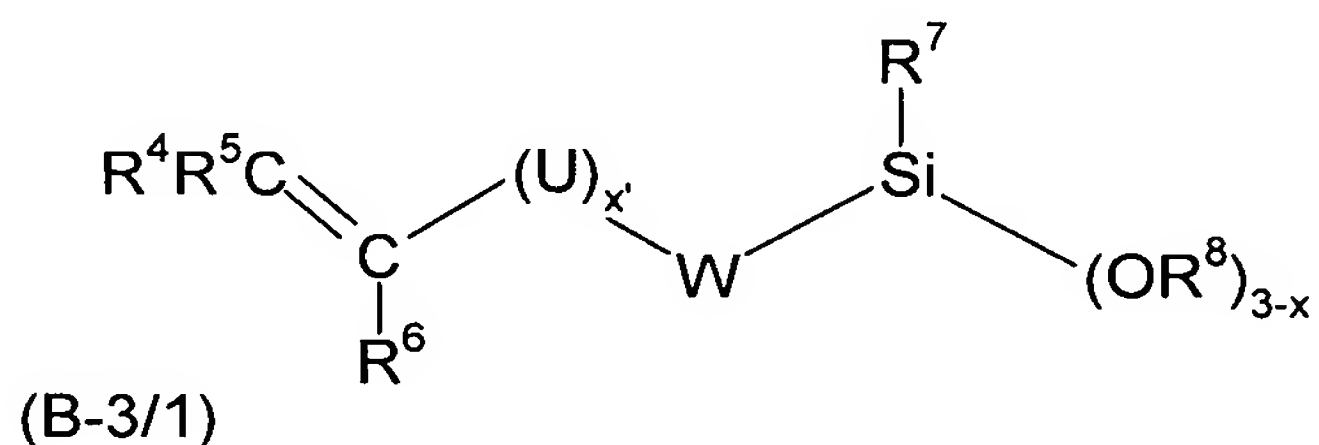
**THIS PAGE BLANK (USPTO)**



mixture of at least two of them; alkyl silicates such as methyl silicate, ethyl silicate, isopropyl silicate, n-propyl silicate or mixture of at least two of them; and mixtures of at least two of said products.

As specific examples of B-2 polyalkoxides that are preferred, produced by the partial hydrolysis of the monomeric titanates, zirconates and silicates, there can be mentioned: B-2 polytitanates produced by partial hydrolysis of the isopropyl, butyl or ethyl-2-hexyl titanates; B-2 polyzirconates produced by partial hydrolysis of the propyl and butyl zirconates; B-2 polysilicates produced by partial hydrolysis of the ethyl and isopropyl silicates; and mixtures of at least two of said products.

As specific examples of B-3/1 constituents that are preferred, mention can be made of optionally alkoxyated organosilanes chosen from products with the following general



formula:

in which:

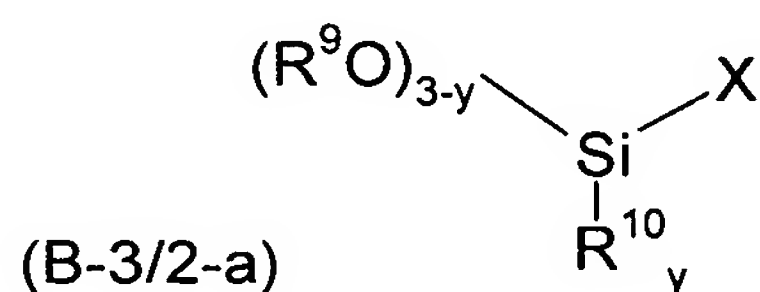
- $\text{R}^4$ ,  $\text{R}^5$ ,  $\text{R}^6$  are hydrogenated or hydrocarbon radicals identical or different from one another and represent, preferably, hydrogen, a  $\text{C}_1$ - $\text{C}_4$  linear or branched alkyl or a phenyl optionally substituted by at least one  $\text{C}_1$ - $\text{C}_3$  alkyl.
- U is a  $\text{C}_1$ - $\text{C}_4$  linear or branched alkylene, or a divalent group with the formula  $\text{---CO-O-alkylene-}$ , where the alkylene group has the definition given above and the free valency on the right (in bold) is linked to the Si via W,
- W is a valency bond,
- $\text{R}^7$  and  $\text{R}^8$  are identical or different radicals and represent a  $\text{C}_1$ - $\text{C}_4$  linear or branched alkyl,
- $x' = 0$  or 1,

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

- x = from 0 to 2, preferably 0 or 1 and more preferably still 0.

Without this being limiting, it can be considered that the vinyltrimethoxysilane or the  $\gamma$ -(meth)acryloxypropyltrimethoxysilane is a particularly appropriate B-3/1 compound.

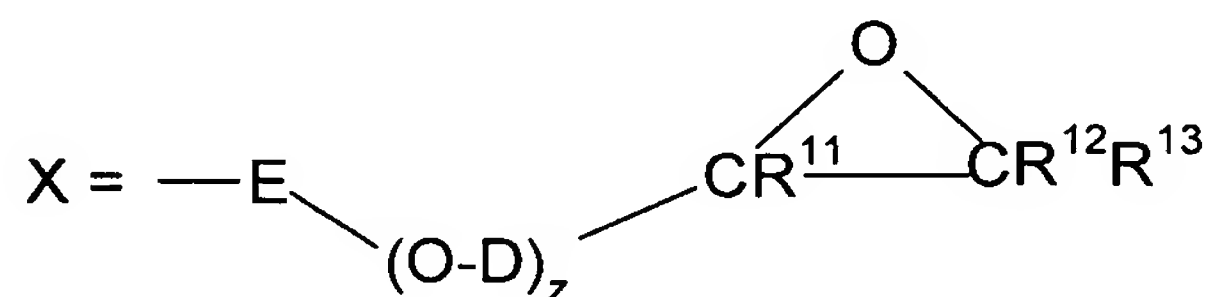
As specific examples of B-3/2 constituents that are preferred, mention can be made of the tris[(trialkoxysilyl)alkyl] isocyanurates, where the alkyl groups contain from 1 to 4 carbon atoms and the organosilicic compounds are chosen:



- from the B-3/2a products conforming to the following general formula:

in which:

- +  $R^9$  is a  $C_1$ - $C_4$  linear or branched alkyl radical,
- +  $R^{10}$  is a linear or branched alkyl radical,
- + y is equal to 0, 1, 2 or 3, preferably to 0 or 1, more preferably still to 0,



- + where X has the meaning:

with:

- + E and D which are identical or different radicals chosen from the  $C_1$ - $C_4$  linear or branched alkyls,
- + z which is equal to 0 or 1,
- +  $R^{11}$ ,  $R^{12}$ ,  $R^{13}$  which are identical or different radicals representing hydrogen or a  $C_1$ - $C_4$  linear or branched alkyl, hydrogen being more particularly preferred,

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

+ R<sup>11</sup> and R<sup>12</sup> or R<sup>13</sup> being able alternatively to constitute, together and with the two carbons bearing the epoxy, an alkyl ring having from 5 to 7 members,

- or from the B-3/2-b products constituted by epoxy-functional polydiorganosiloxanes comprising:

(i) at least one siloxyl unit with the formula:



in which:

- + X is the radical as defined above for the formula (B-3/2-a),
- + G is a monovalent hydrocarbon group without unfavourable effects on the activity of the catalyst and chosen, preferably, from alkyl groups having from 1 to 8 carbon atoms inclusive, optionally substituted by at least one halogen atom, advantageously from the methyl, ethyl, propyl and 3,3,3-trifluoropropyl groups, and also from the aryl groups, and advantageously from the xylyl and tolyl and phenyl radicals,
- + p = 1 or 2,
- + q = 0, 1 or 2,
- + p + q = 1, 2 or 3,

and (ii) optionally at least one siloxyl unit with the formula



in which G has the same meaning as above and r has a value of between 0 and 3, for example between 1 and 3.

The B-3/2 compounds are preferably B-3/2-a. tris[3-(trimethoxysilyl)propyl] isocyanurates and epoxyalkoxymonosilanes.

As examples of such B-3/2-a compounds, there can be mentioned:

- + 3-glycidoxypropylmethoxysilane (GLYMO)
- + 3,4-epoxycyclohexylethyltrimethoxysilane.

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**



For the realisation of the invention, there are used in more preferred manner as constituent B the following B-1 titanates, zirconates and silicates, considered alone or as a mixture of one another: ethyl titanate, propyl titanate, isopropyl titanate, butyl (n-butyl) titanate, propyl zirconate, butyl zirconate, ethyl silicate, propyl silicate and isopropyl silicate.

When B-1 + B-3/1 or B-1 + B-3/2 are used, the proportions by weight of B-1 compared with the total B-1 + B-3/1 or B-3/2 are in particular from 5 to 100 %, preferably from 8 to 80 %.

At the quantitative level, when B-1 + B-3/1 + B-3/2 are used, it can be stated that the proportions by weight between B-1, B-3/1 and B-3/2, expressed in percentages by weight compared with the total of the three, are as follows:

B-1  $\geq 1$ , preferably between 5 and 25,

B-3/1  $\geq 10$ , preferably between 15 and 70,

B-3/2  $\leq 90$ , preferably between 70 and 15,

on the understanding that the sum of these proportions of B-1, B-3/1, B-3/2 is equal to 100 %.

The C constituent contains functions U enabling it to stick to the silicone sheath and HF functions conferring hydrophobicity properties on the textile material treated.

The C-1 constituents, usable separately or as a mixture, are silanes, essentially linear POS and POS resins bearing in their molecules, attached to silicon atoms, the two functionalities AF and HF.

The AF functions are more precisely condensable/hydrolysable functions corresponding to OH and/or OR<sup>1</sup> or functions capable of generating in situ OH and/or OR<sup>1</sup> functions.

The HF functions can contain any known hydrophobic group or any combination of known hydrophobic groups. Preferably, said groups are chosen from the following entities: alkyl

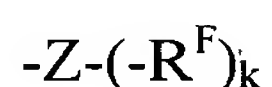
**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

groups, silicone groups, fluorinated groups and various combinations thereof. Said groups can develop in addition softness properties.

According to a preferred embodiment, said groups are siloxane sequences containing M, D and/or T units, preferably those defined above with respect to the A-1 constituents.

According to another embodiment, said groups are C<sub>1</sub> to C<sub>50</sub> linear or branched alkyl sequences, more particularly from C<sub>1</sub> to C<sub>30</sub>.

According to yet another embodiment, said groups are fluorinated groups with the general formula:



in which:

+ Z represents a divalent or trivalent linker of a hydrocarbon kind, containing from 1 to 30 carbon atoms, which can be linear or branched, a cyclic or non-cyclic, saturated or unsaturated aliphatic, aromatic or mixed aliphatic/aromatic group, and which can contain one or more oxygenated heteroatoms.

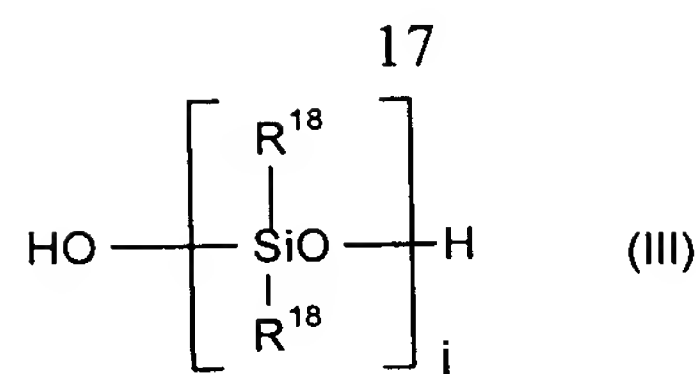
+ k is 1 or 2,

+ R<sup>F</sup> represents the group  $-C_sF_{2s}-CF_3$ , with s equal to or different from zero or the group C<sub>s</sub>F<sub>2s</sub>H with s equal to or greater than 1.

As specific examples of C-1 constituents that are preferred, the organosilicic compounds listed below can be mentioned:

- (i) the essentially linear diorganopolysiloxanes containing a hydroxyl group at each chain end, with the formula:

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**



in which:

- + the substituents  $\text{R}^{18}$ , identical or different, each represent a  $\text{C}_1$  to  $\text{C}_{13}$  saturated or unsaturated monovalent hydrocarbon radical, substituted or non-substituted, aliphatic, cyclic or aromatic;
- +  $j$  has a value sufficient to confer on the diorganopolysiloxanes of formula (III) a dynamic viscosity at 25 °C ranging from 50 to 10, 000, 000 mPa.s;
- + it must be understood that, in the context of the present invention, it is possible to use as hydroxylated POS of formula (III) a mixture composed of a plurality of hydroxylated polymers which differ from one another by the value of the viscosity and/or the nature of the substituents bonded to the silicon atoms; it must be understood also that the POS of formula (III) can optionally contain T units of formula  $\text{R}^{18}\text{SiO}_{3/2}$  and/or  $\text{SiO}_2$  units in the proportion of not more than 1 % (said percentage expressing the number of T and/or Q units per 100 silicon atoms);
- (ii) the hydroxylated POS resins contain in their structure siloxyl units T and optionally M and/or optionally D as defined above with respect to the A-1 resins;
- (iii) the hydroxylated POS resins obtained more particularly:
  - by hydrolysis of an alkoxysilane S substituted by HF's; an HF-substituted trialkoxysilane may be involved, for example, which enables a hydroxylated resin with T units, also called T(OH) resin, to be obtained;
  - by homocondensation of the hydrolysed S silanes;
  - and by "stripping" steaming (entrainment with steam) of the hydrolysates derived from the HF's;
- (iv) mixtures of at least two of the above-mentioned organosilicic compounds.

As specific examples of C-1 constituents that are well suited, there can be mentioned the hydroxylated MDT resins having a content by weight of OH groups of between 0.2 and 10 wt %, considered alone or in a mixture with hydroxylated silicone oils of formula (III).

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**



As regards the proportions of use of the C-1 constituents, they lie, as explained above, in the range from 1 to 1 000 parts by weight of C-1 constituent, according to the HF sought, per 100 parts by weight of constituent A. For example, in cases where the HF confers hydrophobia, in general from 2 to 30 parts by weight of constituent C-1 are then used.

It follows from the definitions given above that in cases where the A constituent is a POS resin equipped with T unit(s) and optionally M and/or optionally D units it should be understood that said resin can then also play the role of functional water-proofing additive C-1, provided that it is utilised in sufficient proportions equal to the sum of the proportions corresponding to the entity A + C-1.

The C-2 constituents, usable separately or in a mixture, are hydrocarbon compounds bearing in their molecule, attached to carbon atoms, the two functionalities AF and HF.

The AF functions are more precisely condensable/hydrolysable functions corresponding to OH and/or OR<sup>1</sup> or functions capable of generating in situ OH and/or OR<sup>1</sup> functions.

As specific examples of C-2 constituents that are preferred, there can be mentioned fluorinated alcohols, preferably perfluorinated alcohols, of formula:



where R<sup>19</sup> represents an aliphatic, linear or branched radical having from 2 to 20 carbon atoms, said carbon atoms being substituted by at least one fluorine atom and optionally by at least one hydrogen atom.

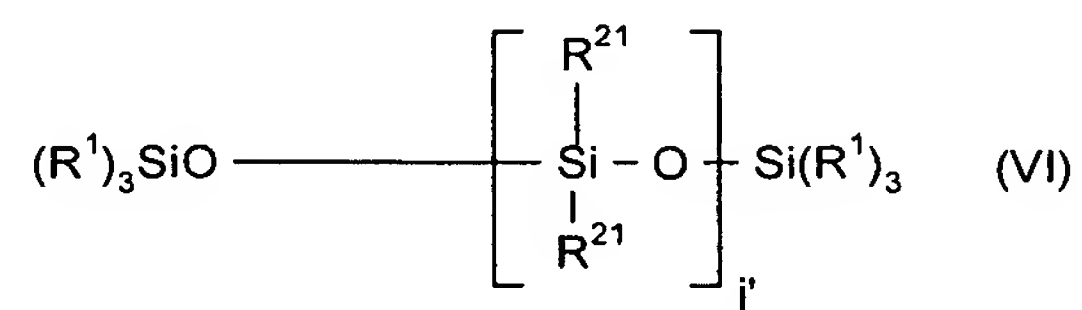
As specific examples of C-2 constituents that are well suited, there can be mentioned perfluorinated alcohols of formula R<sup>F</sup>-(CH<sub>2</sub>)<sub>m</sub>-OH where R<sup>F</sup> is as defined above and m is a number from 0 to 10.

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

As regards the proportions of use of the C-2<sup>19</sup> constituents, they lie, as explained above, in the range from 1 to 1,000 parts by weight of C-2 constituent, per 100 parts by weight of constituent A.

As specific examples of optional D constituents that are preferred, there can be mentioned, in addition to water, the compounds listed below:

- the conventional organic solvents, some of which are able to act as diluents, chosen from the group composed of:
  - + aliphatic solvents having from 5 to 20 carbon atoms such as hexane, heptane, "white spirit", octane, dodecane, and cycloaliphatic solvents such as cyclohexane, methylcyclohexane, decalin;
  - + chlorinated solvents such as trichloroethylene, trichloroethane, perchloroethylene, perchloroethane, dichloromethane;
  - + aromatic solvents such as toluene, xylene;
  - + alcohols such as ethanol, isopropanol, butanol, octanol;
  - + aliphatic ketones such as acetone, methylethyl ketone, methylbutyl ketone and cycloaliphatic ketones such as cyclopentanone, cyclohexanone;
  - + esters of non-fatty carboxylic acids and alkanols such as ethyl acetate, butyl acetate, pentyl acetate;
  - + esters derived from C<sub>10</sub> to C<sub>16</sub>, preferably C<sub>12</sub> to C<sub>14</sub> saturated fatty acids, and alkanols such as myristates (C<sub>14</sub>), laureates (C<sub>12</sub>) and mixtures;
  - + ethers-oxides such as dibutyl ether, diisopropyl ether, ethylene glycol methyl or ethyl monoether, diethylene glycol ethyl or butyl monoether;
- non-reactive linear diorganopolysiloxanes of formula:



in which

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

+ the substituents  $R^{21}$ , identical or different, have the same meanings as those given above for the reactive diorganopolysiloxane of formula (III);

+  $j'$  has a value sufficient to confer on the polymers of formula (VI) a dynamic viscosity at 25 °C of from 10 to 200,000 mPa.s;

- POS resins having the same meanings as those given above for the A constituent, but are this time without any functional group of the OH and/or  $OR^1$  type. As specific examples of usable resins, the MQ, MDQ, TD and MDT resins can be mentioned.

As specific examples of optional auxiliary E constituents that are preferred, the compounds listed below can be mentioned:

- polycondensation catalysts which are compounds of a metal generally chosen from tin, titanium and zirconium; it is thus possible to use monocarboxylates and dicarboxylates of tin such as tin ethyl-2 hexanoate, dibutyltin dilaurate, dibutyltin diacetate, hexacoordinated tin chelates of valency IV, etc., such as those described in EP-A-0 367 696;

- appropriate fillers among which there will be mentioned in particular:

- + metal powders such as zinc, aluminium, magnesium powder;

- + oxides such as silica, crushed quartz, alumina, zirconium, titanium, zinc or magnesium oxide, oxides of iron, cerium, lanthanum, praseodymia, neodymia;

- + silicates such as mica, talcum, vermiculite, kaolin, feldspar, zeolites;

- + calcium carbonate, barium metaborate, pyrophosphates of iron, zinc, calcium, zinc phosphate, carbon black;

- + pigments such as phthalocyanines, chromium oxides, cadmium sulphide and cadmium sulphoselenides

- + organic or polymeric particles, crosslinked or not;

- fungicides, bactericides known to the person skilled in the art;

- thixotropic agents known to the person skilled in the art;

- and, in the event of the use of a liquid silicone formulation crosslinkable in emulsion or aqueous dispersion, non-ionic, ionic or amphoteric surface-active agents.

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

The fillers can confer properties of hydrophobia and contribute to further improving the properties of water repellency and impermeability.

The liquid silicone formulations used as textile coating bases, in the context of the present invention, are prepared by the simple mixing at ambient temperature, and in any order of introduction, of the A, B, C, D (optional) and E (optional) constituents. The quantities utilised are clearly defined as indicated above.

Although the constituents can be introduced in any order, it is nevertheless preferable, in order to avoid any risk of precipitation of solid products or gel formation, to add the A constituent in the form of a solution in the D constituent solvent/diluent or in the form of an emulsion/aqueous dispersion when the D constituent contains water.

The introduction and the intimate mixing of the optional fillers E, when they are used, with the A, B, C and optionally D constituents are performed by means of the conventional processes in use by the manufacturers of textile formulations. Pebble mills or turbine mills, for example, can be used for the mixing.

The textile coating base formulations prepared in this way have the advantage of hardening by simple drying in air for a period of time that can range from several tens of minutes to several hours, or several tens of hours if necessary. Said time can be shortened by heating to a temperature lying in the range of 50 to 180 °C.

The textile coating bases prepared in this way have an excellent stability during storage and can be employed in all textile applications requiring the presence, after hardening, of durable coatings with very high physical characteristics.

According to an advantageous characteristic, the crosslinkable liquid silicone formulations used as a coating base for textiles can be prepared in concentrated form (for example, from 0 to 100 parts by weight of the D constituent are used per 100 parts by weight of the A constituent), and then be diluted at the moment of their use with an organic diluent, an



**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

organic solvent or water at the rate of 1 to 30 parts by weight of formulation per 100 parts by weight of solvent, diluent or water.

According to a first general method of treatment, the use in accordance with the present invention can be initiated directly on textile articles made from threads, fibres and/or filaments, comprising at least one textile surface and consisting for example in woven, non-woven and/or knitted articles, by intervening at any moment of the processes for production (as regards fabrics) and/or renovation and/or maintenance (as regards garments) of the textile material.

By textile surface is meant a surface obtained by the assembling of threads, fibres and/or filaments by any process, such as, for example, sticking, felting, weaving, braiding, flocking or knitting.

The threads, fibres and/or filaments used for the manufacture of said textile articles can be obtained by the processing of a synthetic thermoplastic matrix composed of at least one thermoplastic polymer chosen from the group composed of polyamides, polyolefins, polyvinylidene chlorides, polyesters, polyurethanes, acrylonitriles, (meth)acrylate-butadiene-styrene copolymers, copolymers and mixtures thereof. The thermoplastic matrix can contain additives such as pigments, delustrants, matifying agents, catalysts, heat and/or light stabilisers, anti-bacterial agents, fungicides and/or acaricides. A matifying agent, for example, can be involved, chosen for example from particles of titanium dioxide and/or zinc sulphide.

The threads, fibres and/or filaments can also be obtained from natural materials such as in particular cotton, flax, wool, according to the processing techniques known to the person skilled in the art. Mixtures of synthetic and natural materials can naturally be used.

In the use according to the present invention for applying the textile coating base to the article to be treated, conventional techniques of the textile industry are used, recourse being had in particular to the impregnation technique known as "padding".

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

When the textile article is treated with a formulation containing a diluent or an organic solvent, it is desirable to remove the diluent or solvent afterwards, for example by subjecting said article to a thermal treatment in order to expel the diluent or solvent in the form of vapour.

In general the quantity of textile base coating deposited on the textile article corresponds to a quantity of between 0.1 and 10 wt % compared with the dry weight of the textile article treated.

According to a second general method of treatment, the threads, fibres and/or filaments can also be placed in contact with the textile base coating at any moment of the processes for producing the textile material.

By thread is meant, for example, a continuous multi-filament object, a continuous thread obtained by the joining of a plurality of threads or a continuous spun yarn of fibres obtained from a single type of fibre, or from a mixture of fibres. By fibre is meant, for example, a short or long fibre, a fibre intended to be worked by spinning or for the making of non-woven articles or a cable intended to be cut in order to form short fibres.

The process for manufacturing threads, fibres and/or filaments generally starts by the passing of the thermoplastic matrix into the die and ends before the textile surface manufacturing stage.

The process for manufacturing threads, fibres and/or filaments comprises more particularly a spinning stage. By spinning stage is meant a specific operation consisting in the obtaining of threads, fibres and/or filaments. The spinning stage starts at the passing of the thermoplastic matrix through one or more dies and ends by the transfer of the threads, fibres and/or filaments obtained onto a spool (for the threads or filaments) or into a pot (for the fibres), also called winding-on. The spinning stage can also comprise stages that are carried out between the passing into the die and the spooling. Said stages can be, for example, stages for sizing,

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

for re-uniting of the filaments (by one or more drive or convergence guide points), for drawing, for re-heating of the filaments, for shrink-proof finishing and for heat setting.

Thus, the depositing on the threads, fibres and/or filaments of the textile base coating in accordance with the present invention can be performed for example after the convergence of the threads, fibres and/or filaments and/or during a stage for drawing of the threads, fibres and/or filaments. Said depositing can also be carried out between said two stages. Preferably, the textile base coating according to the present invention is deposited on the threads, fibres and/or filaments during the sizing stage.

According to another preferred subject of the invention, there is deposited on the threads, fibres and/or filaments an sizing composition containing at least one textile base coating according to the present invention.

It is also possible to deposit the textile base coating according to the present invention on the threads, fibres and/or filaments during a treatment stage on the taking up of the threads, fibres and/or filaments. By treatment stage is meant treatment stages after the taking up of the threads, fibres and/or filaments, such as for example stages of texturing, drawing, drawing-texturing, sizing, shrink-proof finishing, thermo-fixing, twisting, fixing, crimping, washing and/or dyeing. It is possible more particularly to deposit on the threads, fibres and/or filaments a textile base coating according to the present invention during an operation chosen from the group composed of shrink-proof finishing, twisting, fixing, crimping, drawing and/or texturing of the threads, fibres and/or filaments.

It is also possible to carry out the depositing on the threads, fibres and/or filaments of a sizing composition containing at least one textile base coating according to the present invention, in particular during a treatment stage on the taking up of the threads, fibres and/or filaments.

The threads, fibres and/or filaments can also be placed in a washing and/or dyeing composition containing at least one textile base coating in accordance with the present invention.

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**



According to a third general method of treatment, the use according to the present invention can be performed in two stages:

- in an initial stage: by placing the threads, fibres and/or filaments in contact with the textile base coating at any moment of the processes for production of the textile material; then
- in a second stage: by placing in contact the textile articles made from the treated threads, fibres and/or filaments, by intervening at any moment of the processes of production (as regards fabrics) and/or of renovation and/or maintenance (as regards garments) of the textile material.

The treatment with the textile base coating can be applied either in a partial manner or in a complete manner, on the one hand to the threads, fibres and/or filaments, then on the other to the textile articles made from the treated threads, fibres and/or filaments.

By the expression "in a partial manner" it is intended to define in particular an application that consists in treating threads, fibres and/or filaments with a part of the ingredients constituting the textile base coating and in adding the remainder during the treatment of the textile articles made from the treated threads, fibres and/or filaments. For example, the anchorage promoting system (constituent B) can be added at the moment of the treatment of the threads, fibres and/or filaments, while the network generating system (constituent A) and the functional additive (constituent C) are added at the moment of the treatment of the articles.

By the expression "in a complete manner" it is intended to define an application where on the one hand the threads, fibres and/or filaments, then on the other the textile articles made from these threads, fibres and/or filaments are treated, on each occasion, with a textile base coating containing all its constituent ingredients, with the possibility that said ingredients are not necessarily present in the same proportions at the moment of the treatment of the threads, fibres and/or filaments and then at the moment of the treatment of the articles.

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

It will be stated also that it is possible to carry out one or more deposits of the textile base coating (considered as a whole or in part) on the threads, fibres and/or filaments and/or on the textile articles.

The examples that follow illustrate the use, according to the present invention, of a crosslinkable liquid silicone formulation as a textile base coating.

#### Example 1

##### Durable hydrophobicity

#### 1) Crosslinkable liquid silicone formulation according to the invention (composition C1):

It possesses the following constitution (the parts are given by weight):

- A: mixture of:
  - hydroxylated MDT resin having 0.5 wt % of OH and composed of 62 wt % of  $\text{CH}_3\text{SiO}_{3/2}$  units, 24 wt % of  $(\text{CH}_3)_2\text{SiO}_{2/2}$  units and 14 wt % of  $(\text{CH}_3)_3\text{SiO}_{1/2}$  units: 47 parts; and of
  - hydroxylated MQ resin having 2 wt % of OH and composed of 45 wt % of  $\text{SiO}_{4/2}$  units and 55 wt % of  $(\text{CH}_3)_3\text{SiO}_{1/2}$  units: 7 parts;
- B: mixture of
  - n-butyl titanate (Bu) of formula  $\text{Ti}(\text{OBu})_4$ : 2 parts; and of
  - ethyl silicate (Et) of formula  $\text{Si}(\text{OEt})_4$ : 4 parts;
- C: hydroxylated MDT resin having 0.5 wt % of OH and composed of 62 wt % of  $\text{CH}_3\text{SiO}_{3/2}$  units, 24 wt % of  $(\text{CH}_3)_2\text{SiO}_{2/2}$  and 14 wt % of  $(\text{CH}_3)_3\text{SiO}_{1/2}$ : 10 parts;
- D: White spirit: 30 parts.

The compound is re-diluted in some solvent prior to application:

#### 2) Comparison formulation (composition C2):

The results for the composition C1 are compared with those for a conventional composition C2 ("Scotch Guard"), which is a commercial product known for its excellent water-proofing properties. It is applied by spray according to the protocol recommended by the supplier.

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

3) Tests for permanent water-proofing:

The treated textile article used is a Polyamide 6.6 tricot of the interlock knitted fabric type produced on circular, double bed knitting machine with PA6.6 threads textured 78 dtex 68 strands and 78 dtex 23 strands.

The textile article is treated by padding with 5 wt % and 10 wt % solutions of composition C1 in heptane. It undergoes a drying at ambient temperature (23 °C) for 12 hours, then is optionally treated thermally for 3 minutes at 150 °C.

- Measurement of the beading effect is carried out by the standardised water repellency test known under the name of "Spray Test" (AATC Test Method 22-1996)):
  - The test consists in sprinkling the specimen of the textile article with a given volume of water. The appearance of the specimen is then evaluated visually and compared with the standards. A mark from 0 to 100 % is awarded as a function of the quantity of water retained. For 0, the specimen is totally wet, for 100 %, the specimen is completely dry.
  - In order to obtain a more quantitative measurement of the durability aspect of the water repellency effect, the specimens are also weighed before and after sprinkling and the quantity of water retained by the textile article is determined by the difference. Said quantity is then related to the quantity of water retained initially by the non-washed textile specimen.
- In order to test the durability of the treatment, a GIROWASH test machine (usually employed in the context of studies on colour stability during washing and described in ISO standard 105 C06) was used. This system comprises a mechanical device permitting: the rotation at 40 rpm of a wheel mounted on a horizontal axle and at least one half of which is immersed in a bath heated to the desired temperature (in the present case 50 °C); the fixing to said wheel of sealed containers of stainless steel each with a capacity of 550 ml, a diameter of 75 mm and a height of 125 mm, the bottom of the containers being at 45 mm from the axis of the shaft. Said containers

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

are fixed so as to be perpendicular to the axis of the rotor; the textile specimens are arranged in said small containers in the presence of water, calibrated steel balls 6 mm in diameter are added in order to increase the turbulence and the abrasion during washing. At the end of a given stirring time, the specimens are removed, dried (12 hours at ambient temperature 23 °C) and the beading effect is measured by the test described above. The same specimens are then replaced in the GIROWASH test machine in order to continue the test.

- Test results:

The results show clearly that the textile article treated with the composition C1 according to the invention retains its water-proofing properties over time, while the conventional treatment by composition C2 according to the prior art sees its performance decline significantly during the washings.

Ratio (Quantity retained on the textile specimen after X hours of washing / Quantity retained prior to washing)

Composition	Amount in the solution	Thermal treatment	Washing time:					
			0 h	4 h	8 h	11 h	15 h	38 h
C1	5 %	-	1	0.83	0.98	0.63	0.76	0.43
C1	5 %	3 min – 150 °C	1	0.94	1.24	1.53	1.12	0.56
C1	10 %	-	1	1.90	1.28	1.21	1.34	1.14
C1	10 %	3 min – 150 °C	1	1.3	1.6	-	1.35	0.40
C2	Spray	-	1	0.83	1.22	1.13	2.21	3.22
C2	Spray	3 min – 150 °C	1	3.53	4.47	2.84	5.16	3.84

Mark awarded in the Spray Test ( %)

Composition	Amount in the solution	Thermal treatment	Washing time:					
			0 h	4 h	8 h	11 h	15 h	38 h
C1	5 %	-	80	80	80	80	80	88
C1	5 %	3 min – 150 °C	90	80	85	80	80	85
C1	10 %	-	80	80	80	80	80	85



**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

C1	10 %	3 min – 150 °C	95	80	82	80	80	95
C2	Spray	-	98	90	85	88	80	72
C2	Spray	3 min – 150 °C	92	85	82	80	75	70

### Example 2: Durable hydrophobicity with dyeing

The same composition C1, which is diluted to 14 % (by weight) in heptane, is taken as the starting point.

The textile used is a Polyamide 6.6 tricot of the stitched tricot type produced on single bed circular knitting machine with a PA6.6 140 thread dtex 102 strands plaited every other fall.

In this example a test of resistance to dyeing is carried out. The treatment protocol is as follows: impregnation, centrifuging, drying at ambient temperature (23 °C), then thermal treatment at 150 °C for 10 minutes.

### Test results:

- A specimen of the textile article treated by the composition C1 was dyed in a Mathis Labomat laboratory dyeing machine. The bath ratio was 1/50 and the following auxiliary products were used: sodium acetate 0.5 g/l; Sandogene CN 1 %; Sandogene NH 1 %. The dye Bleu Nylosan N5GL was used in a dose of 1.2 %. The rise in temperature of the bath was performed at a rate of 1.5 °C/min and the maximum temperature reached was 98 °C. The total dyeing time was 45 minutes.
- The specimen emerges from the bath entirely dyed: it has retained its water repellency properties for the most part (since its mark in the Spray Test dropped from 90 to 80 %).

The specimen is then subjected to a series of machine washings at 50 °C for a total period of 8 hours. At the end of this period, it retains water repellency properties with an 80 % mark in the Spray Test.

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

Example 3: Durable hydrophobicity – Performance with washing in industrial machine

## 1) Crosslinkable liquid silicone formulation according to the invention (composition C3):

It possesses the following constitution (the parts are given by weight):

- A: mixture of:

- hydroxylated MDT resin having 0.5 wt % of OH and composed of 62 wt % of  $\text{CH}_3\text{SiO}_{3/2}$  units, 24 wt % of  $(\text{CH}_3)_2\text{SiO}_{2/2}$  units and 14 wt % of  $(\text{CH}_3)_3\text{SiO}_{1/2}$  units: 47 parts; and of
- hydroxylated MQ resin having 2 wt % of OH and composed of 45 wt % of  $\text{SiO}_{4/2}$  units and 55 wt % of  $(\text{CH}_3)_3\text{SiO}_{1/2}$  units: 7 parts;

- B: mixture of

- tris(3-(trimethoxysilyl)propyl)isocyanurate: 7 parts
- n-propyl (Pr) zirconate of formula  $\text{Zr}(\text{OPr})_4$ : 20 parts
- n-butyl (Bu) titanate of formula  $\text{Ti}(\text{OBu})_4$ : 2 parts; and of
- ethyl (Et) silicate of formula  $\text{Si}(\text{OEt})_4$ : 4 parts;

- C-1: mixture of:

- hydroxylated MDT resin having 0.5 wt % of OH and composed of 62 wt % of  $\text{CH}_3\text{SiO}_{3/2}$  units, 24 wt % of  $(\text{CH}_3)_2\text{SiO}_{2/2}$  units and 14 wt % of  $(\text{CH}_3)_3\text{SiO}_{1/2}$  units: 10 parts; and of
- hydroxylated linear silicone oil having approximately 0.01 wt % of OH and composed of 100 wt % of  $(\text{CH}_3)_2\text{SiO}_{2/2}$  units and having a viscosity of 4,000,000 mPa.s: 20 parts;

- D: White spirit: 883 parts.

## 2) Crosslinkable liquid silicone formulation according to the invention (composition C4):

It possesses the following constitution (the parts are given by weight):

- A: mixture of:

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

- hydroxylated MDT resin having 0.5 wt % of OH and composed of 62 wt % of  $\text{CH}_3\text{SiO}_{3/2}$  units, 24 wt % of  $(\text{CH}_3)_2\text{SiO}_{2/2}$  units and 14 wt % of  $(\text{CH}_3)_3\text{SiO}_{1/2}$  units: 95 parts; and of
  - hydroxylated MQ resin having 2 wt % of OH and composed of 45 wt % of  $\text{SiO}_{4/2}$  units and 55 wt % of  $(\text{CH}_3)_3\text{SiO}_{1/2}$  units: 14 parts;
  - B: mixture of
    - tris(3-(trimethoxysilyl)propyl)isocyanurate: 11 parts
    - n-propyl (Pr) zirconate of formula  $\text{Zr}(\text{OPr})_4$ : 41 parts
    - n-butyl (Bu) titanate of formula  $\text{Ti}(\text{OBu})_4$ : 4 parts; and of
    - ethyl (Et) silicate of formula  $\text{Si}(\text{OEt})_4$ : 8 parts;
  - C-1: mixture of:
    - hydroxylated MDT resin having 0.5 wt % of OH and composed of 62 wt % of  $\text{CH}_3\text{SiO}_{3/2}$  units, 24 wt % of  $(\text{CH}_3)_2\text{SiO}_{2/2}$  units and 14 wt % of  $(\text{CH}_3)_3\text{SiO}_{1/2}$  units: 20 parts; and of
    - hydroxylated linear silicone oil having approximately 0.01 wt % of OH and composed 100 wt % of  $(\text{CH}_3)_2\text{SiO}_{2/2}$  units and having a viscosity of 4,000,000 mPa.s: 80 parts;
  - D: White spirit: 727 parts.
- 3) Crosslinkable liquid silicone formulation according to the invention (composition C5):  
It possesses the following constitution (the parts are given by weight):
- A: mixture of:
    - hydroxylated MDT resin having 0.5 wt % of OH and composed of 62 wt % of  $\text{CH}_3\text{SiO}_{3/2}$  units, 24 wt % of  $(\text{CH}_3)_2\text{SiO}_{2/2}$  units and 14 wt % of  $(\text{CH}_3)_3\text{SiO}_{1/2}$  units: 40 parts; and of
    - hydroxylated MQ resin having 2 wt % of OH and composed of 45 wt % of  $\text{SiO}_{4/2}$  units and 55 wt % of  $(\text{CH}_3)_3\text{SiO}_{1/2}$  units: 6 parts;
  - B: mixture of
    - 3-aminopropyl trimethoxy silane: 8 parts
    - n-propyl (Pr) zirconate of formula  $\text{Zr}(\text{OPr})_4$ : 18 parts

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**



- n-butyl (Bu) titanate of formula  $\text{Ti}(\text{OBu})_4$ : 2 parts; and of
  - ethyl (Et) silicate of formula  $\text{Si}(\text{OEt})_4$ : 3 parts;
  - C-1: mixture of:
    - hydroxylated MDT resin having 0.5 wt % of OH and composed of 62 wt % of  $\text{CH}_3\text{SiO}_{3/2}$  units, 24 wt % of  $(\text{CH}_3)_2\text{SiO}_{2/2}$  units and 14 wt % of  $(\text{CH}_3)_3\text{SiO}_{1/2}$  units: 10 parts; and of
    - hydroxylated linear silicone oil having approximately 0.01 wt % of OH and composed 100 wt % of  $(\text{CH}_3)_2\text{SiO}_{2/2}$  units and having a viscosity of 4,000,000 mPa.s: 18 parts;
  - D: White spirit: 895 parts.
- 4) Crosslinkable liquid silicone formulation according to the invention (composition C6):  
It possesses the following constitution (the parts are given by weight):
- A: hydroxylated MDT resin having 0.8 wt % of OH and composed of 23 wt % of  $\text{CH}_3\text{SiO}_{3/2}$  units, 75 wt % of  $(\text{CH}_3)_2\text{SiO}_{2/2}$  units and 2 wt % of  $(\text{CH}_3)_3\text{SiO}_{1/2}$  units: 58 parts;
  - B: mixture of
    - 3-aminopropyl trimethoxy silane: 8 parts; and of
    - n-propyl (Pr) zirconate of formula  $\text{Zr}(\text{OPr})_4$ : 18 parts
  - C-1: mixture of:
    - hydroxylated MDT resin having 0.8 wt % of OH and composed of 23 wt % of  $\text{CH}_3\text{SiO}_{3/2}$  units, 75 wt % of  $(\text{CH}_3)_2\text{SiO}_{2/2}$  units and 2 wt % of  $(\text{CH}_3)_3\text{SiO}_{1/2}$  units: 20 parts; and of
    - hydroxylated linear silicone oil having approximately 0.01 wt % of OH and composed 100 wt % of  $(\text{CH}_3)_2\text{SiO}_{2/2}$  units and having a viscosity of 4,000,000 mPa.s: 25 parts;
  - D: White spirit: 871 parts.
- 5) Crosslinkable liquid silicone formulation according to the invention (composition C7):  
It possesses the following constitution (the parts are given by weight):

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

- A: hydroxylated MDT resin having 0.5 wt % of OH and composed of 62 wt % of  $\text{CH}_3\text{SiO}_{3/2}$  units, 24 wt % of  $(\text{CH}_3)_2\text{SiO}_{2/2}$  units and 14 wt % of  $(\text{CH}_3)_3\text{SiO}_{1/2}$  units: 100 parts;
- B: mixture of
  - tris(3-(trimethoxysilyl)propyl)isocyanurate: 13 parts; and of
  - n-propyl (Pr) zirconate of formula  $\text{Zr}(\text{OPr})_4$ : 41 parts
- C-1: mixture of:
  - hydroxylated MDT resin having 0.5 wt % of OH and composed of 62 wt % of  $\text{CH}_3\text{SiO}_{3/2}$  units, 24 wt % of  $(\text{CH}_3)_2\text{SiO}_{2/2}$  units and 14 wt % of  $(\text{CH}_3)_3\text{SiO}_{1/2}$  units: 41 parts; and of
  - hydroxylated linear silicone oil having approximately 0.01 wt % of OH and composed 100 wt % of  $(\text{CH}_3)_2\text{SiO}_{2/2}$  units and having a viscosity of 4,000,000 mPa.s: 62 parts;
- D: White spirit: 743 parts.

#### 6) Comparison formulation (composition C8):

The results for compositions C3 to C7 are compared with those for a conventional composition C8 (known treatments sold under the trade names "Scotch Guard" or "Teflon") known for its excellent water-proofing properties. It is applied by means of a solvent according to the method recommended by the supplier.

#### 7) Tests for permanent water-proofing:

The treated textile article used is a bi-stretch fabric based on Polyamide 6.6 (80 wt %) and elasthanne (20 %). Said textile surface is cross-woven from elasthanne braided wire 44 dtex 1 strand and polyamide 6.6 44 dtex 34 strands. The resilience of the textile surface obtained is 100 % in each direction and the surface weight is approximately  $130 \text{ g/m}^2$ .

The textile article is treated by padding with compositions C3 to C8. It undergoes a thermal treatment at  $150^\circ\text{C}$  for 2 minutes, then is stored at ambient temperature for 8 hours before tests.

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

- Measurement of the beading effect is performed by the water repellency test "Spray Test" (AATC Test Method 22-1996).
- To test the durability of the treatment, an industrial washing machine of the WASHCATOR (Electrolux) type was used for a continuous washing at 50 °C for variable periods of 8, 16 and 24 hours.
- Test results:

The results show clearly that the textile article treated with compositions C3 to C7 according to the invention retains its water-proofing properties over time and during the washing at 50 °C in severe conditions of abrasion in humid medium, while the conventional treatment with composition C8 according to the prior art sees its performance plummet during the very first hours of washing.

Mark awarded in the Spray Test after x hours of washing ( %)

Composition	Thermal treatment	Washing time:			
		0 h	8 h	16 h	24 h
C3	2 min 50 °C	100	90	80	70
C4	2 min 50 °C	100	90	80	80
C5	2 min 50 °C	100	80	70	70
C6	2 min 50 °C	100	80	70	70
C7	2 min 50 °C	100	80	70	70
C8	2 min 50 °C	100	50	0	0

Quantity of water retained on the textile specimen after x hours of washing (in g)

Composition	Thermal treatment	Washing time:			
		0 h	8 h	16 h	24 h
C3	2 min 50 °C	0.31	0.33	0.59	0.93
C4	2 min 50 °C	0.46	0.48	0.58	0.81
C5	2 min 50 °C	0.24	0.39	0.65	0.90
C6	2 min 50 °C	0.42	0.45	0.68	0.81
C7	2 min 50 °C	0.32	0.62	0.77	1.04
C8	2 min 50 °C	0.30	1.18	1.33	1.62

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

Example 4:

## 1) Crosslinkable liquid silicone formulation according to the invention (composition A):

It possesses the following constitution (the percentages are given in weight of the total composition):

- A: mixture of:

- 1.63 % of hydroxylated MDT resin having 0.8 wt % of OH and composed of 23 wt % of  $\text{CH}_3\text{SiO}_{3/2}$  units, 75 wt % of  $(\text{CH}_3)_2\text{SiO}_{2/2}$  units and 2 wt % of  $(\text{CH}_3)_3\text{SiO}_{1/2}$  units
- 4.66 % of hydroxylated MDT resin having 0.5 wt % of OH and composed of 62 wt % of  $\text{CH}_3\text{SiO}_{3/2}$  units, 24 wt % of  $(\text{CH}_3)_2\text{SiO}_{2/2}$  units and 14 wt % of  $(\text{CH}_3)_3\text{SiO}_{1/2}$  units
- 0.57 % of hydroxylated MQ resin having 2 wt % of OH and composed of 45 wt % of  $\text{SiO}_{4/2}$  units and 55 wt % of  $(\text{CH}_3)_3\text{SiO}_{1/2}$  units

- B: mixture of

- 0.16 % of n-butyl (Bu) titanate of formula  $\text{Ti}(\text{OBu})_4$
- 1.6 % of propyl zirconate of formula  $\text{Zr}(\text{OPr})_4$
- 0.33 % of ethyl (Et) silicate of formula  $\text{Si}(\text{OEt})_4$
- 0.8 % of aminopropyl triethoxy silane

- C: 2.48 % of hydroxylated linear silicone gum having approximately 0.01 wt % of OH and composed 100 wt % of  $(\text{CH}_3)_2\text{SiO}_{2/2}$  units and having a viscosity of 4,000,000 mPa.s

- D: White spirit: balance to 100 %.

## 2) Crosslinkable liquid silicone formulation according to the invention (composition B):

It possesses the following constitution (the percentages are given in weight of the total composition):

- A: mixture of:

- 4.56 % of hydroxylated MDT resin having 0.8 wt % of OH and composed of 23 wt % of  $\text{CH}_3\text{SiO}_{3/2}$  units, 75 wt % of  $(\text{CH}_3)_2\text{SiO}_{2/2}$  units and 2 wt % of  $(\text{CH}_3)_3\text{SiO}_{1/2}$  units
- 2.70 % of hydroxylated MDT resin having 0.5 wt % of OH and composed of 62 wt % of  $\text{CH}_3\text{SiO}_{3/2}$  units, 24 wt % of  $(\text{CH}_3)_2\text{SiO}_{2/2}$  units and 14 wt % of  $(\text{CH}_3)_3\text{SiO}_{1/2}$  units

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**



- 0.33 % of hydroxylated MQ resin having 2 wt % of OH and composed of 45 wt % of  $\text{SiO}_{4/2}$  units and 55 wt % of  $(\text{CH}_3)_3 \text{SiO}_{1/2}$  units
- B: mixture of
  - 0.09 % of n-butyl (Bu) titanate of formula  $\text{Ti}(\text{OBu})_4$
  - 1.8 % of propyl zirconate of formula  $\text{Zr}(\text{OPr})_4$
  - 0.20 % of ethyl (Et) silicate of formula  $\text{Si}(\text{OEt})_4$
  - 0.86 % of aminopropyl triethoxy silane
- C: 2.94 % of hydroxylated linear silicone gum having approximately 0.01 wt % of OH and composed 100 wt % of  $(\text{CH}_3)_2 \text{SiO}_{2/2}$  units and having a viscosity of 4,000,000 mPa.s
- D: White spirit: balance to 100 %.

3) Crosslinkable liquid silicone formulation according to the invention (composition C):

It possesses the following constitution (the percentages are given in weight of the total composition):

- A: mixture of:
  - 4.0 % of hydroxylated MDT resin having 0.8 wt % of OH and composed of 23 wt % of  $\text{CH}_3\text{SiO}_{3/2}$  units, 75 wt % of  $(\text{CH}_3)_2 \text{SiO}_{2/2}$  units and 2 wt % of  $(\text{CH}_3)_3 \text{SiO}_{1/2}$  units
  - 2.24 % of hydroxylated MDT resin having 0.5 wt % of OH and composed of 62 wt % of  $\text{CH}_3\text{SiO}_{3/2}$  units, 24 wt % of  $(\text{CH}_3)_2 \text{SiO}_{2/2}$  units and 14 wt % of  $(\text{CH}_3) \text{SiO}_{1/2}$  units
  - 0.28 % of hydroxylated MQ resin having 2 wt % of OH and composed of 45 wt % of  $\text{SiO}_{4/2}$  units and 55 wt % of  $(\text{CH}_3)_3 \text{SiO}_{1/2}$  units
- B: mixture of
  - 0.08 % of n-butyl (Bu) titanate of formula  $\text{Ti}(\text{OBu})_4$
  - 1.6 % of propyl zirconate of formula  $\text{Zr}(\text{OPr})_4$
  - 0.16 % of ethyl (Et) silicate of formula  $\text{Si}(\text{OEt})_4$
  - 0.8 % of aminopropyl triethoxy silane
- C: 3.35 % of hydroxylated linear silicone gum having approximately 0.01 wt % of OH and composed of 100 wt % of  $(\text{CH}_3)_2 \text{SiO}_{2/2}$  units and having a viscosity of 4,000,000 mPa.s
- D: White spirit: balance to 100 %.

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

4) Comparative formulation (composition D):

The results for compositions A, B and C according to the invention are compared with those for a conventional composition D ("Scotch Guard") which is a commercial product known for its excellent water-proofing properties. A fluorinated acrylate in some butyl acetate is involved.

5) Comparative specimen (specimen E):

The results for compositions A, B and C according to the invention are also compared with those for a commercial textile known for its excellent properties of respirability and impermeability. Said textile is sold under the name EPIC by the company NEXTEC, and is composed of polyamide 6.6 and elasthanne, exhibiting a resilience of approximately 50 % in the weft direction. Its specific weight is approximately 160 g/m<sup>2</sup>. Said resilient fabric has undergone a treatment by a silicone treatment as described in the patent US-A-5 876 792.

6) Treatment of a textile by the compositions A, B, C and D:

The textile is a woven textile of Polyamide 6.6 and elasthanne (80/20). It is composed of resilient cross-woven threads based on an elasthanne 44 dtex braided with a piece of PA 6.6 44 dtex/34 strands. Said textile surfaces have a sizeable bi-directional resilience (100 % elongation in both directions) and a specific weight of 130 g/m<sup>2</sup>.

The textile is treated by padding with the compositions. It undergoes a drying at ambient temperature for some minutes, then is heated for 2 min at 180 °C.

7) Measurement of the beading effect:

Measurement of the beading effect is performed by the water repellency test "Spray Test" (AATC Test Method 22-1996) described above.

In order to obtain a more quantitative measurement of the durability aspect of the beading effect, the samples are washed according to the method described below, and are weighed before and after sprinkling, and the quantity of water retained by the textile is determined

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

by the difference. Said quantity is then related to the quantity of water initially retained by the non-washed textile.

8) Measurement of the impermeability to liquid water:

Measurement of the impermeability is performed by the impermeability test under the name of "Schmerber test" (ISO Test Method 811-1981):

- The test consists in applying a water pressure to the textile by means of a water column and in measuring the minimum height that it is necessary to reach in order to ensure that the water passes through the textile.
- In order to test the durability of the treatment, the textiles washed according to the method described below are also tested, and the results obtained are compared with those for the textile prior to washing.

9) Washing method:

To test the durability of the treatment, an industrial washing machine (Wascator – Electrolux) is used. The cycle observed is as follows: washing in drinking water at 50 °C continuously for 8 h. Such a treatment is considered to be representative of the life of the textile in a real situation (in a washing cycle in a domestic machine the washing time is often only 15 min maximum and the level of friction induced is considerably lower than in industrial washing machines).

10) Test results

The results show clearly that the textile treated by the compositions A, B and C according to the invention retain their properties of water repellency and impermeability over time, while the conventional treatments, referring to the market, which are based on fluorinated substances or silicone, see their performance deteriorate significantly during the washings.

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

There will be noted in particular the exceptional results for SCHMERBER in the case of the textiles treated according to the invention, which shows that the latter are capable of maintaining a very satisfying level of impermeability after numerous hours of use.

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**



Samples	SPRAY TEST		SPRAY TEST		SCHMERBER	
	Mark %		Quantity of water retained by the textile, in g		mm of water	
	Initial	After 8h washing	Initial	After 8 h washing	Initial	After 8 h washing
A	100	80	0.37 g	0.45	265	261
B	100	80	0.36 g	0.49	265	276
C	100	80	0.35 g	0.50	278	266
D	100	50	0.1	0.97	230	122
E	100	50	0	1.27	300	68

Example 5: Rapid drying – Results for washing in domestic machine

1) Crosslinkable liquid silicone formulation according to the invention (composition F):

It possesses the following constitution (the parts are given in weight):

- A: mixture of:

- hydroxylated MDT resin having 0.5 wt % of OH and composed of 62 wt % of  $\text{CH}_3\text{SiO}_{3/2}$  units, 24 wt % of  $(\text{CH}_3)_2\text{SiO}_{2/2}$  units and 14 wt % of  $(\text{CH}_3)_3\text{SiO}_{1/2}$  units: 47 parts; and of
- hydroxylated MQ resin having 2 wt % of OH and composed of 45 wt % of  $\text{SiO}_{4/2}$  units and 55 wt % of  $(\text{CH}_3)_3\text{SiO}_{1/2}$  units: 7 parts;

- B: mixture of

- tris(3-(trimethoxysilyl)propyl)isocyanurate: 7 parts
- n-propyl (Pr) zirconate of formula  $\text{Zr}(\text{OPr})_4$ : 20 parts
- n-butyl (Bu) titanate of formula  $\text{Ti}(\text{OBu})_4$ : 2 parts; and of
- ethyl (Et) silicate of formula  $\text{Si}(\text{OEt})_4$ : 4 parts;

- C: mixture of:

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

- hydroxylated MDT resin having 0.5 wt % of OH and composed of 62 wt % of  $\text{CH}_3\text{SiO}_{3/2}$  units, 24 wt % of  $(\text{CH}_3)_2\text{SiO}_{2/2}$  units and 14 wt % of  $(\text{CH}_3)_3\text{SiO}_{1/2}$  units: 10 parts; and of
  - hydroxylated silicone gum (unit D) having approximately 0.01 wt % of OH and composed of 100 wt % of  $(\text{CH}_3)_2\text{SiO}_{2/2}$  units: 20 parts.
- D: White spirit: 883 parts.

## 2) Rapid drying tests:

The treated articles used are:

- a bi-stretch fabric based on Polyamide 6.6 (80 wt %) and elasthane (20 %). Said textile surface is cross-woven from braided threaded elasthane 44 dtex 1 strand and Polyamide 6.6 44 dtex 34 strands. The resilience of the textile surface obtained is 100 % in each direction and the specific weight is approximately  $130 \text{ g/m}^2$ .
- a tricot based on Polyamide 6.6 (100 wt %). It is obtained by interlock knitting performed on circular, double bed knitting machine with textured PA 6.6 threads 78 dtex 68 strands. Its resilience is approximately 100 % in both directions and its specific weight approximately  $130 \text{ g/m}^2$ .

Said textile articles are treated by padding with the composition F. They undergo a thermal treatment at  $150^\circ\text{C}$  for 3 minutes, after which they are stored at ambient temperature and humidity ( $23^\circ\text{C}$  and 50 % RH) for 8 hours before tests.

In order to highlight the improvement in the drying rate, the treated textiles will be compared systematically with the corresponding untreated textiles. Circular specimens 8 cm in diameter are made. The humidification procedure comprises an initial weighing after 8 hours' equilibration in a conditioned room ( $23^\circ\text{C}$  and 50 % RH), then a dynamic humidification phase carried out by means of a Shaker OSCILL 12 (Prolabo) laboratory beater. The specimens are arranged in a 250 ml bottle containing 125 ml of distilled water, which is fitted to the beater. The beater is then programmed for a beating period of 1 hour at the frequency of 5.5/10, thus allowing dynamic conditions (pressure variations, etc.) of the wetting of a textile to be simulated.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

- Measurement of the beading effect is performed by the water repellency test "Spray Test" (AATC Test Method 22-1996).
- Measurement of the impermeability to liquid water is performed by the impermeability test "Schmerber test" (ISO Test Method 811-1981).
- The humidity absorption or gain is measured by weighing of the specimen before and after dynamic humidification, and the values obtained are expressed in per cent by weight compared with the weight of the dry specimen.
- Measurement and monitoring of the drying are performed on a specially equipped Mettler balance (automatic recording of the weight every minute) on which the circular 8 cm specimen is arranged (a single face of the sample being presented to the ambient air, thus simulating conditions of wearing the garment). Said balance is arranged in a conditioned room where a temperature of 23 °C and a relative humidity of 50 % exist.
- To test the durability of the treatment, a domestic washing machine of the NOVOTRONIC W 824 (Miele) type was used for a continuous washing at 50 °C for a period of 8 hours.

- Test results:

The results show clearly that the textile articles treated with composition F according to the invention retain their qualities in terms of water repellency and Schmerber impermeability after 8 h of washing at 50 °C (which corresponds to conditions simulating highly intensive abrasive stressing in humid medium at the end of which most of the conventional treatments are completely nullified).

The textile articles treated with composition F exhibit in addition a much less marked increase in humidity absorption (in the conditions described above) than the control, both before and after residence in the machine for 8 h at 50 °C. A low level of increase in humidity is essential for improved comfort, since, in far gentler conditions of humidification, obviously, than those practised here, the "freezing effect", well known to practitioners of mountain sports, will be the more intense the greater the quantity of water that is absorbed by the fabric.

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

Furthermore, it is possible to observe that the 2 textile surfaces (fabric and tricot) exhibit much faster drying rates after treatment with composition F according to the invention. Said drying rate remains higher in the case of the samples that have undergone washing for 8 hours at 50 °C.

Textile surface	Treatment	Washing	Spray test %	Schmerber (mm)	Water absorption %	Drying time (min)
Stitch	-	-	0	0	200	139
Stitch	F	-	100	135	97	83
Stitch	F	8 h -50 °C	90	105	127	108
Woven	-	-	0	0	199	101
Woven	F	-	100	265	114	92
Woven	F	8 h -50 °C	90	255	135	94

#### Example 6: Washing with detergent and dry cleaning - durability

##### 1) Crosslinkable liquid silicone formulation according to the invention:

It possesses the following constitution (the parts are given by weight):

- A: mixture of:

- hydroxylated MDT resin having 0.5 wt % of OH and composed of 62 wt % of  $\text{CH}_3\text{SiO}_{3/2}$  units, 24 wt % of  $(\text{CH}_3)_2\text{SiO}_{2/2}$  units and 14 wt % of  $(\text{CH}_3)_3\text{SiO}_{1/2}$  units: 47 parties; and of
- hydroxylated MQ resin having 2 wt % of OH and composed of 45 wt % of  $\text{SiO}_{4/2}$  units and 55 wt % of  $(\text{CH}_3)_3\text{SiO}_{1/2}$  units: 7 parts;

- B: mixture of

- tris(3-(trimethoxysilyl)propyl)isocyanurate: 7 parts
- n-propyl (Pr) zirconate of formula  $\text{Zr}(\text{OPr})_4$ : 20 parts
- n-butyl (Bu) titanate of formula  $\text{Ti}(\text{OBu})_4$ : 2 parts; and of

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**



- ethyl (Et) silicate of formula  $\text{Si}(\text{OEt})_4$ : 4 parts;
- C: mixture of:
  - hydroxylated MDT resin having 0.5 wt % of OH and composed of 62 wt % of  $\text{CH}_3\text{SiO}_{3/2}$  units, 24 wt % of  $(\text{CH}_3)_2\text{SiO}_{2/2}$  units and 14 wt % of  $(\text{CH}_3)_3\text{SiO}_{1/2}$  units: 10 parts; and of
  - hydroxylated silicone gum (unit D) having approximately 0.01 wt % of OH and composed of 100 wt % of  $(\text{CH}_3)_2\text{SiO}_{2/2}$  units: 20 parts.

2) Detergent washing tests in domestic machine:

The spray test results (standard AATC 22-1996) were checked against repeated machine washing cycles.

The domestic washing machine used was a CANDY AQUAMATIC 3 machine (40 °C with centrifuging cycle). The detergent dose used was 4 g/litre corresponding to about 35 g per cycle. The drying conditions that were observed were 3 h at 23 °C – 50 % RH.

3) Dry cleaning tests:

The results of the Spray Test (standard AATC 22-1996) were checked against repeated dry cleaning cycles. The same characteristics were determined. The tests were conducted in an industrial dry cleaner's by means of a BÖWE P 250 machine functioning with perchloroethylene.

The textile surface subjected to this test was a 120 g/m<sup>2</sup> bistretch fabric having about 60 % elongation in both directions.

4) Test results:

The two tables of results below show clearly that the treatment applied retains good water repellency results after a series of domestic washings with detergent or a dry cleaning series.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

Number of washing cycles:	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Mark in Spray Test ( %)	100	100	100	100	90	90	90	70	70	70	70

Number of dry cleaning cycles:	0	1	2	3
Mark in Spray Test ( %)	100	100	90	90

It must be emphasised that the invention defined by the attached claims is not limited to the particular embodiments given in the description above, but includes variants of them that are neither beyond the scope nor the spirit of the present invention.

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

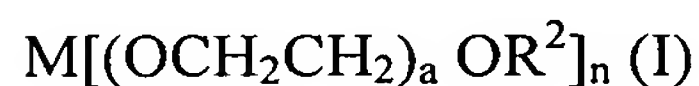
## CLAIMS

## 1. Use of a crosslinkable liquid silicone formulation comprising:

A – a system for generating a film-forming silicone network containing at least one polyorganosiloxane (POS) resin exhibiting, per molecule, on the one hand at least two different siloxyl units chosen from those of types M, D, T, Q, one of the units being a T unit or a Q unit, and on the other at least three hydrolysable/condensable groups of types OH and/or OR<sup>1</sup> where R<sup>1</sup> is a C<sub>1</sub> to C<sub>6</sub> linear or branched alkyl radical;

B – a system promoting anchorage of said network to the surface of the textile material, consisting of

- either B-1 at least one metallic alkoxide with the general formula:



in which:

- M is a metal chosen from the group formed by: Ti, Zr, Ge, Si, Mn and Al;
- n = valency of M;
- the substituents R<sup>2</sup>, identical or different, each represent a C<sub>1</sub> to C<sub>12</sub> alkyl radical, linear or branched;
- a represents 0, 1 or 2;
- with the conditions according to which, when the symbol a = 0, the alkyl radical R<sup>2</sup> possesses from 2 to 12 carbon atoms, and when the symbol a is 1 or 2, the alkyl radical R<sup>2</sup> possesses from 1 to 4 carbon atoms;
- optionally, the metal M is linked to a ligand;
- or B-2 at least one metallic polyalkoxide resulting from the partial hydrolysis of the monomeric alkoxides of formula (I) mentioned above, in which the symbol R<sup>2</sup> has the afore-mentioned meaning with the symbol a = 0 ;
- or a combination of B-1 and B-2;
- or B-3 a combination of B-1 and/or B-2 with:
  - B-3/1 at least one optionally alkoxyated organosilane containing, per molecule, at least one C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub> alkenyl group,

**THIS PAGE BLANK (USFTO)**

- and/or B-3/2 at least one organosilicic compound containing at least one epoxy, amino, ureido, isocyanato and/or isocyanurate radical;

C – a functional additive consisting in:

- either C-1 at least one silane and/or at least one essentially linear POS and/or at least one POS resin, each of said organosilicic compounds being equipped, per molecule, on the one hand with anchorage functions (AF) capable of reacting with A and/or B or capable of generating in situ functions capable of reacting with A and/or B and on the other with hydrophobicity function(s) (HF) which can be identical to or different from the AFs;
- or C-2 at least one hydrocarbon compound containing at least one linear or branched, saturated or unsaturated hydrocarbon group and optionally one or more heteroatom(s) other than Si and present in the form of a monomeric, oligomeric or polymeric structure, said hydrocarbon compound being equipped, per molecule, on the one hand with anchorage function(s) (AF) capable of reacting with A and/or B or capable of generating in situ functions capable of reacting with A and/or B and on the other with hydrophobicity function(s) (HF) which can be identical to or different from the AFs;
- or a mixture of C-1 and C-2;

D – optionally a non-reactive additive system consisting of: (i) at least one organic solvent and/or one non-reactive organosilicic compound; (ii) and/or water;

with the condition according to which there are utilised (the parts are given by weight):

- per 100 parts of constituent A,
- from 0.5 to 200 parts of constituent B,
- 1 to 1,000 parts of constituent C and
- from 0 to 10, 000 parts of constituent D,

in order (i) to coat a textile material and/or threads, fibres and/or filaments constituting the textile material in such a manner that the silicone formulation crosslinks around the threads, fibres and/or filaments constituting the textile material and forms around them a crosslinked silicone sheath, and (ii) to confer on said textile material in a durable manner water repellency and impermeability, without affecting substantially the intrinsic respirability of the textile material.

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**



2. Use according to claim 1, in order to confer on the textile material a beading effect of between 80 and 100 % according to the method Spray Test AATC Test Method 22-1996.
3. Use according to claim 1, in order to confer on the textile material a beading effect of between 80 and 100 % according to the method Spray Test AATC Test Method 22-1996, said beading effect being maintained at a value of between 70 and 100 % after 8 hours of continuous washing in machine with water at 50 °C.
4. Use according to either claim 1 or claim 2, in order to confer on the textile material an impermeability to liquid water corresponding to a water column greater than or equal to 10 cm, preferably to 15 cm, in more preferred manner to 20 cm of water, as measured by the Schmerber test ISO Test Method 811-1981.
5. Use according to either claim 1 or claim 2, in order to confer on the textile material an impermeability to liquid water corresponding to a water column greater than or equal to 10 cm, preferably to 15 cm, in a more preferred manner to 20 cm of water, as measured by the Schmerber test ISO Test Method 811-1981, said impermeability remaining greater than or equal to 10 cm, preferably to 15 cm, in a more preferred manner to 20 cm of water after 8 hours of continuous washing by machine with water at 50 °C.
6. Use according to any one of claims 1 to 5, in order to confer on the textile material in addition properties of reduced water absorption.
7. Use according to any one of claims 1 to 6, in order to confer on the textile material in addition properties of rapid drying.
8. Use according to any one of claims 1 to 7, wherein the textile material is capable of being used for the production of sportswear.
9. Use according to any one of claims 1 to 8, in which the radical R<sup>1</sup> of constituent A is a C<sub>1</sub> to C<sub>3</sub> linear or branched alkyl radical.

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

10. Use according to any one of claims 1 to 9, wherein there is used as constituent A a mixture A-3:

- of at least one resin possessing, in its structure, at least two different siloxyl units chosen from those of formula  $(R^3)_3SiO_{0.5}$  (unit M),  $(R^3)_2SiO$  (unit D) and  $R^3SiO_{1.5}$  (unit T), at least one of said units being a T unit, the OH and/or  $OR^1$  groups being able to be borne by the M, D and/or T units and the content by weight of OH and/or  $OR^1$  groups lying between 0.2 and 10 wt %, and
- of at least one other resin possessing, in its structure, at least two different siloxyl units chosen from those of formula  $(R^3)_3SiO_{0.5}$  (unit M),  $(R^3)_2SiO$  (unit D) and  $R^3SiO_{1.5}$  (unit T) and  $SiO_2$  (unit Q), at least one of said units being a Q unit, the OH and/or  $OR^1$  groups being able to be borne by the M, D and/or T units and the content by weight of OH and/or  $OR^1$  groups lying between 0.2 and 10 wt %,
- the  $R^3$  radicals present in said resins being identical or different and being chosen from  $C_1$ - $C_6$  linear or branched alkyl radicals,  $C_2$ - $C_4$  alkenyl, phenyl, trifluoro-3,3,3 propyl radicals.

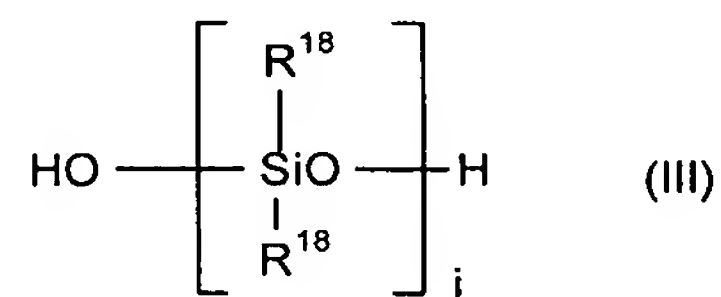
11. Use according to any one of claims 1 to 10, wherein a constituent B-1 is used containing an alkyl titanate, an alkyl zirconate, an alkyl silicate or a mixture of at least two of them, and/or as constituent B-2 a polytitanate B-2 produced by the partial hydrolysis of isopropyl titanate, butyl titanate or ethyl-2-hexyl titanate, a polyzirconate B-2 produced by the partial hydrolysis of propyl and butyl zirconate, a polysilicate B-2 produced by the partial hydrolysis of ethyl and isopropyl silicate or a mixture of at least two of them.

12. Use according to claim 11, wherein the constituent B-1 contains a compound chosen from ethyl titanate, propyl titanate, isopropyl titanate, butyl titanate, ethyl-2-hexyl titanate, octyl titanate, decyl titanate, dodecyl titanate,  $\beta$ -methoxyethyl titanate,  $\beta$ -ethoxyethyl titanate,  $\beta$ -propoxyethyl titanate, titanate of formula  $Ti[(OCH_2CH_2)_2OCH_3]_4$ , propyl zirconate, butyl zirconate, methyl silicate, ethyl silicate, isopropyl silicate, n-propyl silicate and a mixture of at least two of them.

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

13. Use according to any one of claims 1 to 12, wherein a constituent C-1 is used containing:

(i) a essentially linear diorganopolysiloxane containing a hydroxyl group at each chain end,



with the formula:

in which:

+ the substituents  $\text{R}^{18}$ , identical or different, each represent a  $\text{C}_1$  to  $\text{C}_{13}$  saturated or unsaturated monovalent hydrocarbon radical, substituted or non-substituted, aliphatic, cyclic or aromatic;

+  $j$  has a value sufficient to confer on the diorganopolysiloxane of formula (III) a dynamic viscosity at 25 °C ranging from 50 to 10, 000, 000 mPa.s;

(ii) a hydroxylated POS resin containing in its structure siloxyl units T and optionally M and/or optionally D;

(iii) a hydroxylated POS resin which may be obtained:

- by hydrolysis of an alkoxysilane S substituted by HFs;
- by homocondensation of the hydrolysed silanes S;
- and by stripping of the hydrolysates derived from the HFs;

(iv) a mixture of at least two of the compounds (i), (ii) and (iii).

14. Use according to claim 13, wherein a hydroxylated MDT resin having a content by weight of group OH of between 0.2 and 10 wt % is used.

15. Use according to any one of claims 1 to 14, wherein a fluorinated alcohol is used as constituent C-2.

16. Use according to claim 15, in which a perfluorinated alcohol of the formula:

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**



where R<sup>19</sup> represents an aliphatic, linear or branched radical having from 2 to 20 carbon atoms, said carbon atoms being substituted by at least one fluorine atom and optionally by at least one hydrogen atom, is involved.

17. Use according to claim 16, wherein a perfluorinated alcohol of the formula  $R^F-(CH_2)_m OH$ , where  $R^F$  represents the group  $-C_sF_{2s}-CF_3$  with s equal to or different from zero or the group  $C_sF_{2s}H$  with s equal to or more than 1, and m is a number 0 to 10, is involved.

18. Use according to any one of claims 1 to 17, wherein the liquid silicone formulation also contains a polycondensation catalyst.

19. Use according to any one of claims 1 to 18, wherein the liquid silicone formulation also contains a filler.

20. Use according to any one of claims 1 to 19, wherein the liquid silicone formulation is prepared in concentrated form, and is then diluted at the moment of its use with an organic diluent, an organic solvent or water at the rate of 1 to 30 parts by weight of formulation per 100 parts by weight of solvent, diluent or water.

21. Use according to any one of claims 1 to 20 for the application of the composition directly to the textile articles containing at least one textile surface.

22. Use according to any one of claims 1 to 21 for the application of the composition to the threads, fibres and/or filaments during the process for production of the textile material.

THIS PAGE BLANK (USPTO)



**INPI:**

**National Institute for Industrial Property**

**Patents Department**

INPI 26b rue de Saint Pétersbourg

75800 Paris Cedex 08

Tel. 0 825 83 85 87 Fax.:33 (1) 42 94 86 54

**PATENT, UTILITY MODEL**

**DESIGNATION OF INVENTOR**

**Page 1/1**

(If the applicant is not the inventor or the sole inventor)

**Your reference:**

BFF 03P0466

**NATIONAL REGISTRATION NO.:**

04 00548

**TITLE OF THE INVENTION:**

Use of a silicone formulation for the durable functionalisation of textiles for sports clothing

**APPLICANT(S)**

RHODIA CHIMIE

**DESIGNATE(S) AS INVENTOR:**

1. Surname

DERUELLE

Christian names

Martial

Address Road

12 Lotissement Marie Thelisson

Chemin de la Civaude

Postal code and town

69440 MORNANT-FRANCE

2. Surname

GIRAUD

Christian names

Yves

Address Road

11, rue du Brulet

Postal code and town

69110 SAINT FOY LES LYON-FRANCE

3. Surname

Christian names

Address Road

Postal code and town

Date and signature of  
applicant or agent

7 July 2004

Philippe BLOT

No. 98-0404

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**